

Inhalts-Verzeichniss.

	Seite
Brunnmayr H. , Über die Darstellung des Dimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrols	1
Weidel H. (†) und J. Pollak , Zur Kenntniss der Nitrosoderivate der Phloroglucinäther	15
Schmidinger Fr. , Zum quantitativen Nachweis des Chloral-alkoholates	36
Weisweiler G. , Über das Äthylphlorogucin und einige andere Derivate des Äthylbenzols	39
Weidel H. (†) und J. Pollak , Über die Nitrosierung des Methylphloroglucins	50
— und Wenzel F. , Über die Condensation der homologen Phloroglucine mit Salicylaldehyd	62
Lindauer G. , Über ein Glykol und Aldol der Furanreihe	72
Kohn L. , Die Moleculargröße der Aldole (I. Mittheilung)	80
Gach F. , Zur Kenntniss des Acetylacetons	98
Klaudy J. und Fink I. , Über einen neuen aromatischen Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{18}$ aus Erdölen	118
Kudernatsch R. , Über Hexäthylidentetramin	137
Příbram R. , Über das Austrium. (Vorläufige Mittheilung) . . .	148
Brunner K. , Synthese von Indolinbasen	156
Cordier V. v. , Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln. (Mit 2 Textfiguren) . .	184
Cohn P. , Über die Einwirkung von Menthol auf Acetessigester. (Vorläufige Mittheilung)	200
Franke A. , Über die Einwirkung von Brom auf polymere Aldehyde. (I. Mittheilung)	205
— Über Propanal (2-Methyl-2-Brom)	210
Wessely L. , Über ein Aldol aus Isobutyryl- und Formaldehyd . .	216
Zehenter J. , Über das Verhalten des Uranylacetats und einiger seiner Doppelsalze zu Wasser	235
Natterer K. , Über Bronzen aus Ephesus	256
Meyer H. , Über Tetrabromphenolphthalein	263
Cohn P. , und Fischer Armin , Über Chlor- <i>m</i> -Phenylendiamin . .	267
Andreasch R. , Über Methylviolursäure und Methyliditursäure .	281

	Seite
Fischer A. und Winter B. , Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dimethylpropandiol	301
Jolles A. , Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure, mit besonderer Berücksichtigung der Harnsäurebestimmung im Harne	319
— Über eine schnelle und exacte Methode zum Nachweis von Quecksilber im Harne	352
Wegscheider R. , Über die Umlagerung des Cinchonins. (Ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung)	361
Pomeranz C. , Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd	389
Georgievics G. v. , Zur Kenntnis der gefärbten Rosanilinbase und ihrer Färbungen	407
— und Springer L. , Beiträge zur Kenntnis des Oxydationsprocesses	413
Konya K. , Über Derivate des 2-Methyl-1. 3, 4, 5-Phentetrols	422
Herzig J. und Aigner F. , Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. (I. Abhandlung.) Zur Kenntnis der Monoalkyläther des Phloroglucins	433
Ternálgó L. , Über eine neue Darstellungsweise der γ -Pyridin-carbonsäure und über einige Derivate derselben	446
Streintz F. , Über die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern. (I. Mittheilung.) (Mit 2 Textfiguren.)	461
Friedl A. , Über Amidoderivate des Methylphloroglucins	483
Herzig J., Pollak J. und Rohm K. , Studien über die Halogen-derivate der Phloroglucine. (II. Abhandlung.) Zur Kenntnis der Bromderivate der homologen Phloroglucine	498
Skraup Zd. H., Copony H. und Medanich G. , Zur Constitution des β -Isocinchonins	512
— und Zwenger R. , Über α - und β -Isocinchonin	535
Bamberger M. und Vischner E. , Zur Kenntnis der Überwal-lungsharze. (VI. Abhandlung)	564
— und Landsiedl A. , Erythrit in <i>Trentepohlia Jolithus</i> . (Vorläufige Mittheilung)	571
Bleier O. und Kohn L. (†) , Über die Moleculargröße und Dampf-dichte des Schwefels. (I. Abhandlung.) (Mit 5 Textfiguren).	575
Wegscheider R. , Untersuchungen über die Veresterung unsym-metrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. I. Abhandlung: Über die Veresterung der Nitroterephthalsäure I. (Mit 1 Text-figur)	621
— und Bittner K. , Untersuchungen über die Veresterung un-symmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. II. Ab-handlung: Über die Veresterung der Brom- und der Oxy-terephthalsäure	638

	Seite
Cordier V. v. , Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln. (II. Mittheilung)	655
Schmalzhofer F. X. , Über die Condensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd	671
Wegscheider R. , Über die allgemeinste Form der Gesetze der chemischen Kinetik homogener Systeme. (Mit 1 Tafel) . .	693
— und Lipschitz A. , Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. III. Abhandlung: Über die Veresterung der 3- und 4-Nitrophtalsäure	787
Stuchlik L. , Über Papaverinol. (Mit 1 Textfigur)	813
Georgievics G. v. , Über die Azofarbstoffe aus β -Naphtol und den Monosulfosäuren des α -Naphthylamins. (I. Abhandlung.) (Mit 1 Textfigur)	831
— und Springer L. , Über das Verhalten der aus β -Naphtol und den Monosulfosäuren des α -Naphthylamins erzeugten Azofarbstoffe gegen Schafwolle. (II. Abhandlung)	845
Herzig J. und Theuer F. , Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. II. Abhandlung: Zur Kenntniss der Äther des Monomethylphloroglucins	852
— und Hauser M. , Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. III. Abhandlung: Zur Kenntniss der Äther des Dimethylphloroglucins	866
— und Kaserer H. , Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. IV. Abhandlung: Über den Trimethyläther des Phloroglucins	875
Skrapu Zd. H. , Zur Constitution der Chinaalkaloide. (VI. Mittheilung.) (Mit 1 Textfigur)	879
Meyer H. , Zur Kenntniss der Aminosäuren	913
Bamberger M. und Vischner E. , Zur Kenntniss der Überwallungsharze. (VII. Abhandlung)	949
Kirpal A. , Über einige Derivate der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure	957
Meyer H. , Über stickstoffhaltige Derivate des Cantharidins. (III. Mittheilung über das Cantharidin.) (Mit 1 Textfigur) .	965
Fulda H. L. , Über die <i>p</i> -Toluylpicolinsäure und ihre Oxydationsproducte	981
Kaufler F. , Über den Einfluss der eintretenden Radicale auf die Tautomerie des Phloroglucins	993
Wisinger O. , Über einige Derivate des Brenzcatechins	1007
Bosse C. , Über den Stellungsnachweis im Monomethyläther des Dimethylphloroglucins	1021
Natterer K. , Tiefseeforschungen im Rothen Meere auf S. M. Schiff »Pola« (September 1897 bis März 1898). Chemische Unter-	

	Seite
suchungen von Wasser- und Grundproben, welche Regierungsrath Prof. J. Luksch gesammelt hat. (Aus den Denkschriften)	1037
Emich F. , Über explosive Gasmenge. (III. Mittheilung über die Entzündlichkeit dünner Schichten explosiver Gasmenge.) (Mit 1 Textfigur)	1061
Ripper M. , Eine allgemein anwendbare maßanalytische Bestimmung der Aldehyde	1079
Zulkowski K. , Über die Constitution des Andalusits und des Disthens	1086
Herzog O. , und Kruh O. , Über einige Condensationsversuche von Isobutyraldehyd mit aromatischen <i>o</i> -Aldehyden	1095
Trener G. B. , Über Einwirkung von Aldol und Crotonaldehyd auf Phenylhydrazin	1111
Franke A. , Über die Einwirkung von Natronlauge auf das Propional 2-Methyl-2-Oxy. (Ein Analogon der Reaction Cannizzaros in der Fettreihe)	1122

Über die Darstellung des Dimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrols

von

Heinrich Brunnmayr.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

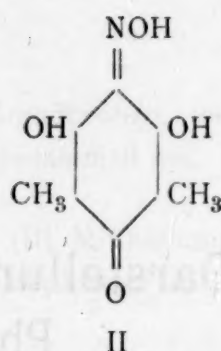
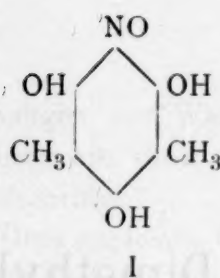
(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1899.)

Von den Phentetrolen sind, abgesehen von ihren zahlreichen Derivaten, nur zwei bekannt, nämlich das 1,2,4,5-Phentetrol, welches Nietzki und Schmidt¹ durch Reduction aus *p*-Dioxychinon dargestellt haben, und das 1,2,3,5-Phentetrol, welches Öttinger² aus dem symmetrischen Triamidophenol gewann. Von den Homologen des Phentetrols war bisher überhaupt keines erhalten worden, was wohl in der schwierigen Beschaffung eines passenden Ausgangsmaterials seinen Grund haben mag. Seitdem jedoch die Phloroglucine nach dem Verfahren von Weidel in so einfacher Weise sich darstellen lassen, schien es leichter möglich, an das Studium der Homologen des Phentetrols heranzutreten. Ich wählte als Ausgangsmaterial das Dimethylphloroglucin, da sich dieses vor den anderen Phloroglucinen durch eine grössere Stabilität auszeichnet, und es daher wahrscheinlich war, dass es hier auch ohne Esterificirung der Hydroxylgruppen gelingen werde, direct zu einem Homologen des Phentetrols zu kommen.

Der Gang meiner Arbeit war kurz folgender: Aus dem Dimethylphloroglucin wurde durch Einwirkung von Salpetersäure, die mit salpetriger Säure gesättigt war, das Nitrosodimethylphloroglucin (I oder II)

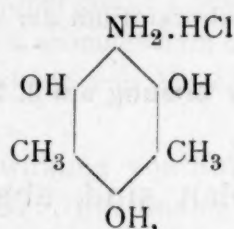
¹ Berl. Ber., 21, S. 2377.

² Monatshefte, 16, S. 248.



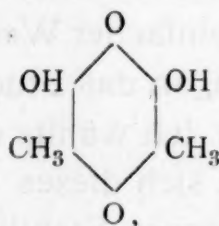
dargestellt.

Dieses liess sich, wie alle Nitrosophenole, leicht reduciren und lieferte bei der Behandlung mit Zinnchlorür das Amidodimethylphloroglucinchlorhydrat



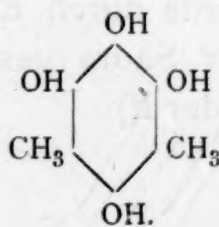
zu dessen Charakterisirung ein Pentaacetylderivat dargestellt und analysirt wurde.

Es war vorauszusehen, dass sich dieser Körper, da er eine Amidogruppe zu einer Hydroxylgruppe in der *p*-Stellung enthält, leicht zu einem Chinon oxydiren lassen. In der That lieferte das Amidodimethylphloroglucinchlorhydrat, mit Eisenchlorid behandelt, ein Dioxy-*m*-Xylochinon



welches sich von dem von Nölting und Baumann¹ aus Mesidin dargestellten *m*-Xylochinon ableitet.

Dieses Chinon gibt bei der Reduction mit Zinnchlorür das entsprechende Hydrochinon, welches das Dimethyl-1,2,3,5-Phentetrol darstellt.



¹ Berl. Ber., 18, 1151.

Die Constitution dieser Verbindung als Tetraoxybenzol wurde durch die Darstellung eines Tetraacetylderivates verificirt. Dass die vier Hydroxylgruppen die Stellung 1,2,3,5 tatsächlich einnehmen, ist durch den synthetischen Aufbau dieses Körpers aus dem Dimethylphloroglucin unzweifelhaft und eindeutig ersichtlich und bedarf keines weiteren Beweises.

In den folgenden Blättern soll nun über die Darstellung und die Eigenschaften der einzelnen Körper Näheres mitgetheilt werden.

Das Dimethylphloroglucin wurde nach der von Weidel und Wenzel angegebenen Methode dargestellt. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dimethylphloroglucin ging nicht in besonders glatter Weise vor sich. Die Versuche, die Nitrosirung in alkoholischer oder wässriger Lösung mit Kaliumnitrit und Eisessig oder Salzsäure vorzunehmen, hatten trotz der verschiedenen Modificationen theils ein ganz negatives Resultat, theils lieferten sie nur sehr schlechte Ausbeuten. Auch der Versuch, die Nitrosirung mit einer ätherischen Lösung von salpetriger Säure vorzunehmen, hatte keinen Erfolg.

Folgende Methode der Darstellung des Nitrosokörpers ergab 40% der theoretischen Ausbeute. Je 4 g Dimethylphloroglucin werden in 130—150 cm^3 trockenen Äther gelöst. In diese Lösung werden unter guter Kühlung, so dass die Temperatur nicht über -5° steigt, tropfenweise 5.5 cm^3 concentrirter Salzsäure, welche vorher mit salpetriger Säure in der Kälte völlig gesättigt wurde, unter stetem Umschütteln einfließen gelassen. Eine Entwicklung von Stickoxydgasen wurde hiebei nicht bemerkt. Schon während des Eintragens der ersten Tropfen färbt sich die Anfangs schwach gelbe Lösung roth und wird endlich tief dunkelroth. Nachdem die ganze Salpetersäure eingetragen ist, wird die ätherische Lösung noch 10 bis 15 Stunden stehen gelassen, wobei zu achten ist, dass die Temperatur nicht über 0° steigt. Obwohl theoretisch 4 g Dimethylphloroglucin 8.2 cm^3 der verwendeten Lösung von salpetriger Säure in Salpetersäure verlangen, war doch, wie oben bemerkt, schon nach Verbrauch von 5.5 cm^3 das Ende der Reaction erreicht.

Es ist daher anzunehmen, dass auch die Salpetersäure durch den Äther theilweise zu salpetriger Säure reducirt wird und sodann auf das Dimethylphloroglucin einwirkt. In der That wurden nur Spuren unverbrauchten Dimethylphloroglucins gefunden. Auch aus einem anderen Grunde empfiehlt es sich, nur 5.5 cm^3 dieser Lösung in Anwendung zu bringen; wird nämlich mehr hinzugefügt, so färbt sich die ätherische Lösung wieder lichter und wird endlich wieder ganz gelb, indem wahrscheinlich das Nitroproduct entsteht. Dies zu isoliren gelang nicht, da es sich nach dem Waschen und Abdunsten des Äthers als gelbe, plastische Masse abschied, in welcher beständige Gasentwicklung wahrgenommen wurde. Dasselbe gelbe Zersetzungsproduct wurde erhalten, wenn die Temperatur zu hoch stieg.

Die ätherische Lösung wird mit Eiswasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigt und somit alle Salpetersäure aus der ätherischen Lösung entfernt ist. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Äthers krystallisirt eine dunkelrothe dickliche Krystallmasse aus. Ist der Äther nahezu ganz abgedunstet, so wird die Ausscheidung auf ein Saugfilter gebracht und von der Mutterlauge scharf getrennt. Dieses Rohproduct kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein und von constantem Schmelzpunkt erhalten werden.

Da die ätherische Lösung fünf- bis achtmal mit Wasser gewaschen werden muss, so nimmt das Waschwasser immerhin nicht unbeträchtliche Mengen des Nitrosokörpers auf. Um auch dieses in der wässrigen Lösung enthaltene Product zu gewinnen, wird dieselbe mit kohlenisaurem Natron bis zur schwach sauren Reaction versetzt und sodann neuerdings mit Äther ausgeschüttelt, bis der Äther nichts mehr aufnimmt. Es ist nicht vortheilhaft, beide ätherische Lösungen zu vereinigen, da die zweite Ausschüttlung ein wesentlich unreineres Product enthält.

Das völlig gereinigte Nitrosodimethylphloroglucin stellt eine orangerothe, aus feinen Krystallblättchen bestehende Masse dar, welche in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist, dagegen leichte Löslichkeit in heissem Wasser zeigt; sehr leicht wird

es gleichfalls von Äther, Alkohol und Essigäther aufgenommen, ziemlich leicht wird es endlich von Benzol, Toluol und Xylol in der Siedehitze gelöst. Diese Verbindung zeigt eine sehr charakteristische Reaction mit concentrirter Salzsäure, von der es mit bleibender, intensiv violetter Farbe gelöst wird, gibt jedoch die Liebermann'sche Nitrosoreaction nicht.

Die heisse, concentrirte, alkoholische Lösung gibt mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumäthylat einen rothvioletten Niederschlag eines Kalisalzes, welches sich jedoch schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt.

Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt das Nitrosoprodukt und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Verpuffung. Der Schmelzpunkt liegt bei 158° (uncorr.). Für die Analysen wurde die Substanz im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die aus der Elementaranalyse, welche im geschlossenen Rohre mit Bleichromat gemacht werden musste, erhaltenen Daten rechtfertigen die Formel $C_6(CH_3)_2(OH)_3NO$.

- I. 0.1950 g Substanz gaben 0.3738 g Kohlensäure und 0.0987 g Wasser.
- II. 0.2303 g Substanz gaben 0.4402 g Kohlensäure und 0.1107 g Wasser.
- III. 0.3111 g Substanz gaben 20.7 cm^3 feuchten Stickstoff bei 14.7° C. und 743.3 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6(CH_3)_2(OH)_3NO$
	I.	II.	III.	
C.....	52.28	52.13	—	52.45
H.....	5.62	5.34	—	4.92
N.....	—	—	7.63	7.65

Das Nitrosodimethylphloroglucin lässt sich durch die Einwirkung von Zinnchlorür mit grösster Leichtigkeit und quantitativer Ausbeute in das

Amidodimethylphloroglucinchlorhydrat

überführen. Wird zu der mit Wasser verdünnten, alkoholischen Lösung des Nitrosoproductes Zinnchlorür, welches in verdünnter Salzsäure gelöst ist, zugegeben, so verändert sich die dunkelrothe Lösung in der Kälte nicht; erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Flüssigkeit heller und nimmt schliesslich eine lichtgelbe Farbe an. Wird nun die Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man nach dem Abfiltriren des Schwefelzinns eine völlig farblose Flüssigkeit, welche ihrer Luftempfindlichkeit wegen im partiellen Vacuum unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes abdestillirt werden muss. Die entsprechend concentrirte Lösung scheidet beim Stehen schön entwickelte, schwach gelbe Prismen ab, die sehr zerfliesslich sind und bei Einwirkung von Luft sich bald rosa färben. Zur Reinigung wurde die Substanz in wenig kaltem Wasser gelöst, filtrirt und unter Zugabe von wenig concentrirter Salzsäure im Vacuumexsiccator abdunsten gelassen; es schied sich bald die Verbindung als ein dichtes Gewebe feiner farbloser Krystallnadeln ab, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten.

Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rothviolette Farbreaction; beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz ohne zu schmelzen. Die Analysen der krystallwasserhaltigen Substanz ergaben Zahlen, welche mit jenen, die aus der Formel $C_6(CH_3)_2(OH)_3NH_2 \cdot HCl + H_2O$ gerechnet wurden, in guter Übereinstimmung stehen.

- I. 0.2211 g Substanz gaben 0.3453 g Kohlensäure und 0.1249 g Wasser.
- II. 0.3103 g Substanz gaben 18.2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 17° und 739.2 mm Barometerstand.
- III. 0.3556 g Substanz gaben 0.2321 g Chlorsilber.
- IV. 0.2046 g Substanz verloren bei 70° im Vacuum 0.0166 g Wasser.¹
- V. 0.2153 g Substanz verloren bei 70° im Vacuum 0.0172 g Wasser.

¹ Bei 100° konnte die Bestimmung nicht bewerkstelligt werden, da die Substanz sich dabei verfärbt.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_6(CH_3)_2(OH)_3NH_2 \cdot HCl + H_2O$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	42·59	—	—	—	—	42·95
H	6·28	—	—	—	—	6·26
N	—	6·61	—	—	—	6·26
Cl	—	—	16·15	—	—	15·88
H ₂ O	—	—	—	8·11	7·99	8·05

Zur grösseren Sicherheit wurde ausserdem die krystallwasserfreie Substanz analysirt, und die dabei gefundenen Daten stimmen mit der oben gegebenen Formel völlig überein.

0·1981 g Substanz gaben 0·3390 g Kohlensäure und 0·1043 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_2(OH)_3NH_2 \cdot HCl$
C	46·67	46·71
H	5·85	5·84

Dieser Körper liefert, mit Essigsäureanhydrid behandelt, in quantitativer Ausbeute das

Pentaacetylamidodimethylphloroglucin.

Die Darstellung desselben führt man in der Weise durch, dass man das Amidodimethylphloroglucinchlorhydrat mit der zehn- bis fünfzehnfachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt. Nach einstündigem Erhitzen im Wasserbade tritt Lösung ein. Es wird sodann die Flüssigkeit noch zwei Stunden lang auf 100° erhitzt, wobei sie eine schwach braune Farbe annimmt. Nach dem Abdestilliren des Essigsäureanhydrids hinterbleibt eine Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus Benzol von den färbenden Bestandtheilen und noch anhaftendem Essigsäureanhydrid leicht befreit wird. Schliesslich wird das Rohproduct aus siedendem Essigäther umkrystallisirt. Beim Abkühlen scheiden sich kleine, schwach glänzende Krystallwürfel ab, die einen Schmelzpunkt von 169° (uncorr.) besitzen. Im

trockenen Zustand ist das Product rein weiss; es ist in Äther, Benzol und Essigäther in der Siedehitze leicht löslich. Für die Analysen habe ich die Substanz über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator zur Gewichtsconstanz gebracht.

I. 0·2046 g Substanz gaben 0·4256 g Kohlensäure und 0·1018 g Wasser.

II. 0·4413 g Substanz gaben 14·1 cm^3 feuchten Stickstoff bei 14° und 764·4 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für	
I.	II.	$\text{C}_6(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})_3\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{C}_6(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})_3\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$
C .. 56·73	—	56·98	56·99
H .. 5·43	—	5·64	5·54
N .. —	3·69	4·17	3·69

Die analytischen Daten geben, wie obige Zusammenstellung zeigt, über die Zahl der eingetretenen Acetylgruppen keinen Aufschluss.

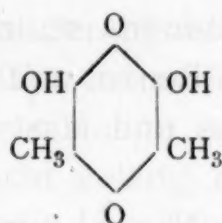
Die Acetylbestimmung aber, die nach der Methode von Wenzel ausgeführt wurde, zeigt, dass ein Ersatz der drei Hydroxyl- und der zwei Amidowasserstoffatome stattgefunden hat.

0·2744 g Substanz lieferten eine Essigsäuremenge, die zur Neutralisation 36·5 cm^3 Zehntelnormalkalilauge verbrauchte, entsprechend 0·15695 g Acetyl.

In 100 Theilen:

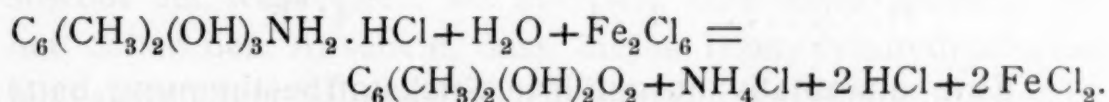
Gefunden		Berechnet für	
		$\text{C}_6(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{NHC}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{C}_6(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \dots$	57·19	51·38	56·73

Durch Oxydation des Amidodimethylphloroglucins kann man mit nahezu quantitativer Ausbeute zum Dioxy-*m*-Xylochinon



gelangen.

5 g des salzsauren Amidodimethylphloroglucins wurden in 50 cm^3 Wasser gelöst und auf 80° erwärmt. In diese Lösung wurde dann in der Wärme in Wasser gelöstes Eisenchlorid einfließen gelassen, bis sich keine violette Farbenreaction mehr zeigte; hiemit ist das Ende der Oxydation gegeben, da die violette Färbung für die Gegenwart unveränderten Amido-productes beweisend ist. Hiezu war in der Regel ein Verbrauch von 60 cm^3 Eisenchloridlösung, von der 1 cm^3 0.145 g Eisenchlorid enthielt, erforderlich. Die Lösung zeigte auch sodann ganz deutlich die Eisenchloridreaction mit Rhodankalium. Es wurden also im Ganzen 8.7 g Eisenchlorid verbraucht, und es ist in Folge dessen, anzunehmen, dass folgende Gleichung statt hat:



Theoretisch werden nach dieser Gleichung 7.3 g Eisenchlorid gefordert, eine Menge, welche von der thatsächlich verbrauchten unbedeutend abweicht. Diese Gleichung wird auch dadurch bestätigt, dass nur eine ganz unbedeutende Gasentwicklung stattfand, und sich nach der Reaction in der Lösung Salmiak qualitativ nachweisen liess.

Nach beendeter Einwirkung wurde die warme Flüssigkeit erkalten gelassen; hiebei vermehrte sich die schon früher eingetretene Abscheidung rother Krystallnadeln ganz beträchtlich. Die Krystallmasse wurde abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Abfließende keine Eisenreaction mehr zeigte. Die Mutterlaugen wurden wegen des Gehaltes an Eisenchlorid nicht mit Äther, sondern mit Chloroform ausgeschüttelt und lieferten noch geringe Mengen des Oxydationsproductes. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform und Benzol wurde das Dioxy-*m*-Xylochinon in hochrothen, lebhaft glänzenden Blättchen erhalten.

Das Dioxy-*m*-Xylochinon ist in Äther, Essigäther und Alkohol löslich, wird von Benzol und Chloroform in der Siedehitze ziemlich leicht gelöst und lässt sich mit Wasserdämpfen nur schwierig übertreiben.

Es ist gleich dem von Nietzki und Schmidt dargestellten *p*-Dioxychinon eine starke Säure und löst sich durch Zusatz eines alkalisch reagirenden Körpers mit intensiv blauvioletter Farbe auf. Das Dioxy-*m*-Xylochinon schmilzt bei 167° (uncorr.) unter Sublimation.

Die Analyse ergab Werthe, welche mit denen für das Dioxy-*m*-Xylochinon in guter Übereinstimmung stehen.

0.1982 g. Substanz gaben 0.4133 g Kohlensäure und 0.0847 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_2O_2(OH)_2$
C	56.87	57.14
H	4.74	4.76

Eine quantitativ ausgeführte Stickstoffbestimmung hatte ein negatives Resultat.

Das Dioxy-*m*-Xylochinon wurde nach dem beim *p*-Dioxychinon von Nietzki und Schmidt beschriebenen Verfahren mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung zu

1, 2, 3, 5-Tetraoxydimethylbenzol

reducirt. Das fein zerriebene Dioxy-*m*-Xylochinon wird in wenig Wasser suspendirt, mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure versetzt und sodann bis zum Kochen erhitzt. Es tritt hierbei bald vollständige Lösung ein, und die Flüssigkeit färbt sich schwach gelb. Nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff erhält man eine farblose Lösung, welche sehr luftempfindlich ist. Es wird daher diese Lösung unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes im partiellen Vacuum abdestillirt. Bei entsprechender Concentration krystallisirt eine verfilzte Masse kleiner Kryställchen aus. Diese

wurden von der Mutterlauge abgesaugt und sofort zwischen Filtrirpapier abgepresst. Die weitere Reinigung des sehr leicht oxydablen Productes war ziemlich complicirt. Vor Allem will ich bemerken, dass es nicht gelang, dieses Dioxyhydrochinon aus Wasser unter Zugabe von schwefeliger Säure rein zu erhalten, obwohl diese Methode bei den meisten Hydrochinonen mit Erfolg angewandt wird. Im Gegentheile wurde die anfangs lichtgelbe, wässerige Lösung bei Zugabe von schwefeliger Säure sofort gelbroth gefärbt. Mit Rücksicht auf dieses Verhalten wurde folgende Reinigung versucht. Aus einer farblosen Lösung des Reductionsproductes, welche soeben von Schwefelzinn abgesaugt war, wurde der Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure quantitativ vertrieben, und die Lösung blieb hiebei nahezu farblos. Der Äther, mit welchem das Product der wässerigen Flüssigkeit entzogen werden sollte, wurde, um allenfalls in demselben vorhandene Superoxyde zu reduciren, mit schwefeliger Säure gesättigt, und trotzdem zeigte sich sofort nach einmaligem Umschütteln eine intensive Gelbfärbung sowohl der wässerigen, als auch der ätherischen Lösung. Es hat daher den Anschein, dass dieses Dioxyxylohydrochinon mit schwefeliger Säure sehr leicht eine Doppelverbindung liefert, wie ja auch beim Hydrochinon eine gelbrothe Verbindung von der Zusammensetzung $3\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{SO}_2$ bekannt ist, welche sich aber erst bei Zugabe eines grossen Überschusses von schwefeliger Säure zu der concentrirten Lösung abscheidet.

Zwar nicht chemisch rein, aber für die Darstellung von Derivaten ganz brauchbar, kann die Substanz erhalten werden, wenn man sie unter Zugabe einiger Tropfen salzsaurer Zinnchlorürlösung in siedendem Wasser löst und im Vacuumexsiccator abdunsten lässt. Es fällt hiebei die Substanz in grossen, schwach gelblichen Blättchen aus, die drüsenförmig verwachsen sind. Nach dem Absaugen stellt dies eine wenigstens von Oxydationsproducten freie Substanz dar; freilich wird ganz wenig Zinnchlorür beim Ausrystallisiren mitgerissen.

Um eine analysenreine Substanz zu erhalten, wird das so erhaltene Product noch einmal aus ausgekochtem Wasser umkrystallisirt, sodann in ziemlich viel Äther gelöst und diese Lösung mit Ligroïn versetzt. Es scheidet sich hiebei die Substanz

in feinen, sehr schwach rosa gefärbten Krystallnadeln ab, welche sofort abgesaugt und auf einer Thonplatte getrocknet werden müssen, da die Substanz nur im trockenen Zustande beständig ist. Die so gereinigte Substanz zeigt einen Schmelzpunkt von 189° (uncorr.).¹ Das Dimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrol ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Essigäther, absolut unlöslich in Ligroin und wird von Benzol und Xylol in der Siedehitze in grosser Menge aufgenommen. Der Körper zeigt auch die von Öttinger² für das 1, 2, 3, 5-Phentetrol angegebene charakteristische Reaction mit Kalilauge; von mässig concentrirter Kalilauge wird derselbe nämlich schmutziggrün gefärbt, beim Verdünnen mit Wasser geht diese Farbe in eine blauviolette über. Eisenchlorid, zur Lösung dieser Substanz zugegeben, bewirkt eine zwiebelrothe Färbung.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab Werthe, welche mit den aus der Formel $C_6(CH_3)_2(OH)_4$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

0.1641 g Substanz gaben 0.3384 g Kohlensäure und 0.0897 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_2(OH)_4$
C	56.24	56.47
H	6.07	5.88

Zur Charakterisirung des Dimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrols und um die vier Hydroxylgruppen nachzuweisen, wurde noch ein Acetylderivat dargestellt, welches sich als

Tetraacetyldimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrol

erwies. Das Dimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrol wurde mit der zehnbis fünfzehnfachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt; dabei trat ohne Erwärmung vollkommene Auflösung ein; die Lösung

¹ Man hat den Schmelzpunkt so zu machen, dass man die Substanz in den schon auf 180° vorgewärmten Schmelzpunktsapparat gibt, da sonst beim zu langen Erhitzen schon früher Oxydation eintritt.

² Monatshefte für Chemie, 16, 257.

wurde zwei Stunden lang am Wasserbade erhitzt und endlich während $\frac{1}{4}$ Stunde im Ölbade zum Kochen gebracht. Nachdem das Essigsäureanhydrid im Vacuum abdestillirt worden war, blieb eine zähe Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Essigäther wurde diese Krystallmasse von dem anhaftenden Essigsäureanhydrid befreit. Durch weiteres Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol kann das Acetylproduct in durchsichtigen farblosen Krystallnadeln vom constanten Schmelzpunkt 154° C. (uncorr.) erhalten werden. Im getrockneten Zustande bildet es ein lockeres Haufwerk feiner glänzender Krystallnadeln. Die Substanz ist in Äther leicht löslich, in kaltem Wasser und Alkohol nahezu unlöslich; in der Siedehitze wird sie von den genannten Solventien, sowie von Benzol und Essigäther leicht aufgenommen. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

0.2081 g Substanz gaben 0.4322 g Kohlensäure und 0.1048 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_6(CH_3)_2(OH)(OC_2H_3O)_3$	$C_6(CH_3)_2(OC_2H_3O)_4$
C	56.64	56.76	56.80
H	5.59	5.45	5.33

Wie ersichtlich, ist aus dem Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff über die Zahl der Acetylgruppen kein Schluss ermöglicht.

Diese Zahl lässt sich aber leicht durch die Acetylbestimmung ermitteln. Die Acetylbestimmung, welche nach der Methode von Wenzel ausgeführt wurde, zeigte, dass ein Tetraacetyldimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrol vorliegt.

0.3004 g Substanz lieferten eine Essigsäuremenge, die zur Neutralisation 35.8 cm^3 Zehntelnormalkalilauge verbrauchte, entsprechend 0.15394 g Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_6(CH_3)_2OH.(OC_2H_3O)_3$	$C_6(CH_3)_2(OC_2H_3O)_4$
C_2H_3O	51.24	43.58	50.89

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung meines nunmehr verewigten Lehrers, Prof. H. Weidel, ausgeführt. Die Liebenswürdigkeit, mit der er mir mit Rath und That beizustehen die Güte hatte, wird mir unvergesslich bleiben.

Zur Kenntniss der Nitrosoderivate der Phloroglucinäther

von

H. Weidel (†) und J. Pollak.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1899.)

Vor einiger Zeit¹ haben wir die Constitution der beiden Nitrosoderivate des Phloroglucindiäthyläthers, die Moldauer² dargestellt hat, aufgeklärt. Wir konnten nachweisen, dass beide Körper Isonitrosogruppen enthalten, also Chinonoxime sind, ebenso war es möglich, die Stellung der Substituenten in den beiden Isomeren zu fixiren. Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen stellten wir eine Reihe von Verbindungen durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die verschiedenen Äther des Phloroglucins dar. Diese Körper sollten in erster Reihe als Ausgangspunkt für weitere Versuche zum Theil synthetischer Natur dienen. Obzwar unsere diesbezüglichen Bemühungen bisher noch nicht das gewünschte Resultat gehabt haben, wollen wir doch die einstweiligen Ergebnisse unserer Arbeit bereits veröffentlichen, da die Vollendung derselben noch längere Zeit in Anspruch nehmen dürfte.

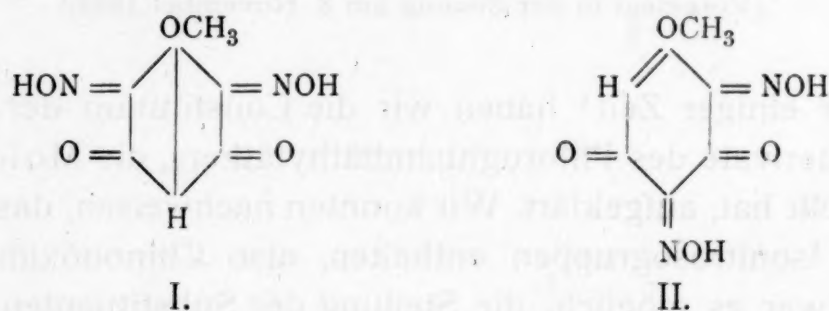
Der Nitrosirung wurden unterworfen der Phloroglucinmonomethyläther, sowie auch der Phloroglucindimethyläther. Dieser letztere wurde nach der vor Kurzem beschriebenen Methode³ dargestellt; der Monomethyläther hingegen, der bisher

¹ M. 18, 347.

² M. 17, 462.

³ Pollak, M. 18, 736.

unbekannt war, konnte durch zweckentsprechende Abänderung des Verfahrens gewonnen werden. Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf den Monomethyläther bildet sich, wie dies der Theorie nach auch zu erwarten war, ein zweifach nitrosirter Körper. Das Verhalten dieser Verbindung ist analog demjenigen des Dinitrosoresorcins,¹ in welchem das Vorhandensein zweier Isonitrosogruppen nachgewiesen ist.² Dieselbe muss also ebenfalls zwei Isonitrosoesteren enthalten, was auch mit den Resultaten, die bei der Untersuchung der beiden Diäthoxychinonoxime erhalten wurden, in voller Übereinstimmung steht. Was die Stellung der beiden in den Phloroglucinmonomethyläther eingetretenen Isonitrosogruppen betrifft, so wären a priori zwei Möglichkeiten vorhanden:



Von diesen beiden Strukturformeln erscheint jedoch die Formel I bei näherer Betrachtung ausgeschlossen. Sie steht nämlich im Widerspruche mit der Beobachtung von Kostanecki,³ welcher fand, dass in einem zweiwerthigen meta-ständigen Phenol bei Eintritt von zwei Isonitrosogruppen zwar eine die Parastellung zu dem einen Hydroxylrest besetzt, die andere jedoch nicht in die Parastellung zu der zweiten Hydroxylgruppe, sondern in die Orthostellung zu derselben, d. h. zwischen die beiden Hydroxylreste eintritt. Kostanecki konnte dies beweisen, indem er aus dem β -Orcin, in welchem zwei Parastellungen, nicht aber die Stelle zwischen den beiden Hydroxylgruppen frei ist, nur ein Monoisonitrosoderivat, aus dem Cresorcin hingegen, das nur eine Parastellung, zugleich aber auch die Stelle zwischen den beiden Hydroxylresten frei hat,

¹ Fitz, B. 8, 631.

² Goldschmidt und Strauss, B. 20, 1608.

³ B. 20, 3133.

ein Diisonitrosoderivat erhielt. Da alle bisher beschriebenen Fälle mit der Beobachtung von Kostanecki übereinstimmen, so erscheint es wohl zulässig, auf Grund derselben die Formel II für das Diisonitrosoderivat des Phloroglucinmonomethyläthers anzunehmen, umsomehr, da dies auch vom Standpunkte der Benzoltheorie betrachtet, die weitaus wahrscheinlichste Annahme ist. Sobald man nämlich für das Benzol eine der derzeit möglichen Formeln in Betracht zieht, ist die Constitution eines Benzolderivates, in welchem die vier mit je zwei Valenzen an die Substituenten gebundenen Kohlenstoffatome sich in benachbarter Stellung befinden, leicht erklärlich, da sich in demselben die Valenzen der restlichen zwei Kohlenstoffatome, die in Orthostellung zu einander stehen, sättigen können. Sobald jedoch die vier durch doppelte Bindung mit den Substituenten verknüpften Kohlenstoffatome in symmetrischer Stellung stehen, wie dies in Formel I der Fall wäre, so muss zwischen den beiden anderen Kohlenstoffatomen eine Parabindung eintreten, was mit allen bisherigen Beobachtungen in Widerspruch zu stehen scheint.

Während die Hypothese über die Bildung der Diisonitrosoverbindungen bisher stets bestätigt werden konnte, ist eine andere Annahme, die betreffs der Constitution der Mononitrosoderivate der Phenole gemacht wurde und die bis vor Kurzem allgemein gültig schien, heute mit den Thatfachen nicht mehr in völliger Übereinstimmung. Man beobachtete nämlich bis vor kurzer Zeit, dass in einem einwerthigen Phenol, in dem die Parastellung frei ist, die Isonitrosogruppe stets dieselbe besetzt, und nur aus Phenolen, in denen die Parastellung zum Hydroxylreste bereits substituiert ist (z. B. β -Naphthol), schien sich ein Orthochinonoxim zu bilden. In der letzten Zeit wurden aber mehrere Fälle bekannt, wo trotz freier Parastellung doch nicht ausschliesslich ein Para-, sondern neben demselben auch ein Orthochinonoxim entsteht. So fanden wir¹ dies beim Diäthyläther des Phloroglucins, aus welchem sich das Orthoderivat in überwiegender Menge bildet, ebenso konnte Kietai² beim Resorcinmonoäthyläther neben einem Parachinonoxim zwei

¹ M. 18, 347.

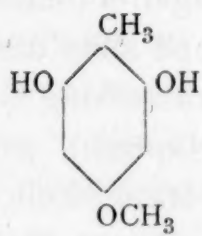
² M. 19, 536.

Orthochinonoxime isoliren und bildete sich gerade die Paraverbindung in geringster Menge.

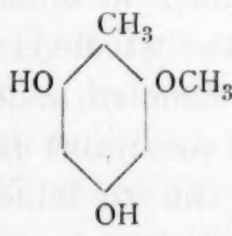
Aus den vorher erwähnten zweiwerthigen Phenolen konnten durch andere Nitrosirungsverfahren an Stelle der Diisonitrosoderivate auch Verbindungen mit nur einer Isonitrosogruppe dargestellt werden, die dann weiterhin befähigt sind, noch einen Isonitrosoest aufzunehmen. Welche Gesetzmässigkeit bei der Entstehung dieser unvollständig nitrosirten Körper obwaltet, lässt sich auf Grund der bisher in der Literatur vorhandenen Angaben kaum entscheiden.

Beim Monomethyläther des Phloroglucins war es leider bisher nicht möglich, die auf Grund der Theorie abgeleitete Formel II auch experimentell zu beweisen. Es scheiterte dies an der Schwierigkeit, grössere Mengen des Äthers nach der im Folgenden beschriebenen Methode darzustellen.

Vorläufig hat die beim Dinitrosoresorcin beobachtete Gesetzmässigkeit auch bei der Aufklärung der Constitution des Monomethyläthers des Methylphloroglucins, dessen Nitrosirung Herr Konya im hiesigen Laboratorium ausgeführt hat und über die derselbe demnächst berichten wird, gute Dienste geleistet. In diesem Äther ist nämlich die Stellung der Methoxylgruppe nicht bewiesen, er gibt jedoch bloss ein Monoisonitrosoderivat, folglich kann dem Monomethyläther nur Formel I zukommen, da nach II ein Diisonitrosoderivat entstehen müsste.



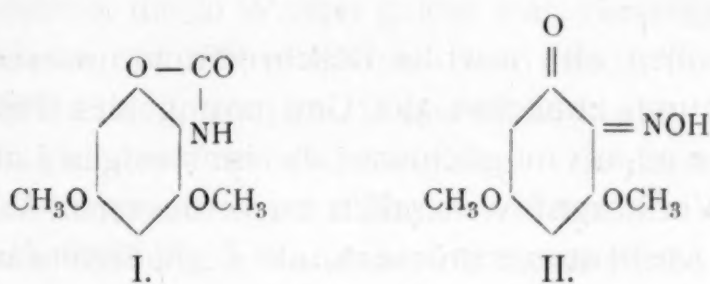
I.



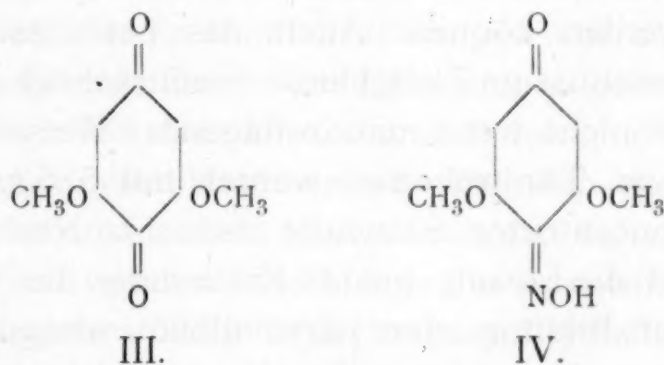
II.

Die Nitrosirung des Dimethyläthers des Phloroglucins verläuft analog, wie die des Diäthyläthers. Es bilden sich zwei Chinonoxime, ein Ortho- und ein Paraderivat, und zwar ersteres in überwiegender Menge. Die Stellung der Isonitrosogruppe in den beiden Isomeren konnte experimentell nachgewiesen

werden. Das eine Isomere gibt bei der Reduction ein Amidophenolchlorhydrat, welches mit Harnstoff eine Carbonylverbindung (I) liefert, folglich die Amidogruppe in der Orthostellung zum Hydroxylrest enthält. Dieses Nitrosoprodukt ist also als 3,5-Dimethoxy-ortho-Chinon-2-Monoxim (II) zu bezeichnen.



Die Stellung der Isonitrosogruppe in dem anderen isomeren Körper wurde direct durch die Überführung in eine bereits bekannte Verbindung bewiesen. Dieses Product gibt nämlich bei der Reduction ein von dem vorherigen verschiedenes Amidophenolchlorhydrat, welches mit Eisenchlorid oxydirt, ein Chinon liefert, das identisch ist mit dem bereits von Hofmann,¹ Will,² Ciamician und Silber³ dargestellten 3,5-Dimethoxychinon (III).



In diesem Amidophenol befindet sich die Amidogruppe folglich in der Parastellung zum Hydroxylrest und die Verbindung, aus der dasselbe durch Reduction entsteht, muss als 3,5-Dimethoxy-para-Chinon-4-Monoxim (IV) betrachtet werden.

Aus dem Reduktionsproducte des 3,5-Dimethoxy-para-Chinon-4-Monoxims, das wir l. c. beschrieben haben, konnte das bisher unbekannte 3,5-Dimethoxychinon dargestellt werden.

¹ B. 11, 332.

² B. 21, 608.

³ B. 26, 786.

Versuche aus dem 3,5-Dimethoxychinon nach der Methode von Thiele¹ durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure ein fünffach hydroxylirtes Benzol zu erhalten, führten vorläufig nicht zum gewünschten Ziele, werden jedoch weiter verfolgt.

Wir wollen nun auf die Beschreibung unserer Versuche übergehen und zunächst die Gewinnung des Phloroglucins schildern, da es uns möglich war, das im hiesigen Laboratorium gefundene Verfahren² wesentlich zu verbessern. Wir konnten sowohl die Ausbeute vergrößern, als auch, indem wir jegliche Vacuumdestillation vermieden, die Darstellung zu einer in der Technik anstandslos anwendbaren gestalten.

Darstellung des Phloroglucins.

Es zeigte sich, dass es zur Darstellung des Phloroglucins sowohl, als auch seiner Homologen nicht nöthig ist, die Chlorhydrate der Triamidoverbindungen zu isoliren, sondern dass zur Hydrolyse auch die Zinndoppelsalze, welche bei der Reduction der Nitroproducte mit Zinn und Salzsäure entstehen, verwendet werden können. Auch das bei dieser Reaction gebildete überschüssige Zinnchlorür beeinträchtigt den Verlauf der Hydrolyse nicht, wenn man in folgender Weise verfährt.

1.2 kg sym. Trinitrobenzol werden mit 5.5 kg Zinn und etwa 12 l concentrirter Salzsäure reducirt. Nach beendeter Reaction wird die Lösung behufs Entfernung der freien Salzsäure bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. Der Abdampfückstand wird hierauf in Wasser gelöst und auf etwa 10 l verdünnt. Ein aliquoter Theil dieser Lösung wird mit Zehntelnormal-Lauge (Indicator Lackmus) titirt, wobei die gesammte Menge des Chlors, die als freie Salzsäure, als Zinnchlorür und im Zinndoppelsalze des Chlorhydrates vorhanden ist, bestimmt wird. Aus dem Resultate dieser Titration lässt sich die Menge Ätznatron berechnen, die der Masse zugesetzt werden muss, um sowohl die freie Säure, als auch zwei Drittel

¹ B. 31, 1247.

² Flesch, M. 18, 755.

des an Zinn gebundenen Chlors zu neutralisieren. Man hat dann in der Lösung die Verbindung $C_6H_3(NH_2 \cdot HCl)_3(SnCl_2)_3$. In dem vorher erwähnten Falle ergab die Rechnung, dass 2·6 kg Ätznatron hiezu erforderlich waren. Die auf 10 l verdünnte Flüssigkeit wurde in einem emaillierten Topf mit der angegebenen Menge Ätznatron, die in Wasser gelöst war, versetzt und hiebei die ganze Masse auf 28 l verdünnt. Beim Hinzufügen des Ätznatrons bildete sich ein im Wesentlichen aus Zinnoxidul bestehender gelbgefärbter Niederschlag. Die Lösung sammt dem Niederschlage wurde zum Sieden erhitzt.

Als nach beiläufig 5 Stunden eine kleine Probe auf Phloroglucin verarbeitet wurde, zeigte es sich, dass etwa 40% der gesamten Amidoverbindung in dasselbe verwandelt waren. Die Reaction verlangsamte sich nun beim weiteren Kochen, und um die Umsetzung quantitativ herbeizuführen, wurde die Masse 20 Stunden im Sieden erhalten, wobei für Ersatz des verdampften Wassers gesorgt war. Von dem Niederschlage, der seine ursprüngliche gelbe Farbe inzwischen in weiss verwandelt hat, wurde die siedende Flüssigkeit durch Filtriren und Pressen getrennt und der Rückstand nochmals ausgekocht. Sihin wurden die verdünnten Lösungen auf circa 25 l eingedampft und einige Zeit in der Kälte stehen gelassen.

Es schied sich nun nahezu reines Phloroglucin in schwach gelbgefärbten Krystallblättchen ab, die nach dem Absaugen durch Waschen mit kaltem Wasser von den anhaftenden Salzlösungen befreit wurden. Die Menge des so erhaltenen Phloroglucins betrug etwa 590 g. In der von den Krystallen getrennten Lösung wurde das noch vorhandene Zinn durch Neutralisation mit Ätznatron oder Natriumcarbonat in der Siedehitze gefällt und das Filtrat vom abgeschiedenen Zinnoxidul eingekocht, bis die Abscheidung von Chlornatrium begann. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Amylalkohol, welcher das noch vorhandene Phloroglucin ausserordentlich leicht löst, wiederholt ausgeschüttelt.

Die amyalkoholischen Lösungen gaben nach dem Abdestilliren mit Wasserdampf eine concentrirte wässrige Phloroglucinlösung, die entsprechend eingeeengt — wobei die Anwendung eines Vacuums überflüssig — beim Erkalten weniger

reines Phloroglucin abschied. Die Menge desselben betrug etwa 240 g. Das so erhaltene Phloroglucin wurde dann noch umkrystallisirt, eventuell mit Blei geputzt. Bei der soeben geschilderten Darstellung wurden 815 g krystallwasserhaltiges Phloroglucin erhalten, was einer Ausbeute von etwa 90% der theoretisch berechneten entspricht.

Phloroglucinmonomethyläther.

Bei der Darstellung des Phloroglucindimethyläthers¹ war es nicht möglich, auch den Monomethyläther zu erhalten, während bei der Äthylirung² neben dem Diäthyläther eine wenn auch geringe Menge des Monoäthyläthers isolirt werden konnte. Der Monomethyläther kann jedoch in leidlicher Ausbeute erhalten werden, wenn man die Methylierung des Phloroglucins in der Kälte vor sich gehen lässt. Zu diesem Behufe wird gut getrocknetes Phloroglucin mit einem mit Salzsäuregas gesättigten Methylalkohol unter Abkühlung so lange geschüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten ist (30 g Phloroglucin brauchen in der Regel 150—200 cm³ der methylalkoholischen Salzsäure). Dann wird die Flüssigkeit 1½—2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, mit Eiswasser verdünnt und mit Kaliumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Bei diesem Neutralisiren wird das unveränderte Phloroglucin in das Kalisalz der Carbonsäure verwandelt, welches im Wasser gelöst bleibt.

Zur Entfernung des Methylalkohols wird hierauf die Flüssigkeit im Vacuum zum Theil abdestillirt. Der Destillationsrückstand, der meist von gelbbrauner Farbe ist, wird mit Äther oftmals ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren einen honiggelben Syrup, der nach vollständiger Verflüchtigung des Äthers im Vacuum, in trockenem Benzol bei Siedehitze gelöst wird. Diese Lösung enthält Phloroglucinmonomethyläther und Phloroglucindimethyläther. Ersterer kann dem Benzole durch Schütteln mit Wasser entzogen werden.

¹ M. 18, 738.

² M. 18, 357.

Die wässrige Lösung scheidet bei entsprechender Concentration beim Stehen im Vacuum schwach gelblich gefärbte Krystalle ab, die einen Schmelzpunkt von 36—38° C. (uncorr.) zeigen. Dieselben sind eine krystallwasserhaltige Verbindung des Monomethyläthers. Da eine Reinigung dieses Körpers nicht möglich war, so wurde die wässrige Lösung auf dem Wasserbade vollständig eingedampft und der Rückstand in siedendem Benzol neuerlich gelöst. Die in geringer Menge ungelöst verbleibende Verunreinigung wird durch Filtration entfernt. Der nach dem Verjagen des Benzols hinterbleibende Rückstand wird getrocknet und hierauf im Vacuum destillirt. Bis auf eine kleine Menge verflüchtigt sich die gesammte Substanz, welche nach wiederholtem Rectificiren unter dem Drucke von 16 mm bei 213° C. (uncorr.) siedet. Das Destillat erstarrt zu einer gelblichweissen, blätterigen Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 75—78° C. (uncorr.) liegt. Dieselbe löst sich in Wasser sehr leicht auf. Die Lösung gibt die Spahnreaction und besitzt einen intensiv süssen Geschmack. Alkohol und Äther lösen die Verbindung sehr leicht, Benzol hingegen nimmt sie nur in der Siedehitze auf. In Ligroin ist der Monomethyläther fast unlöslich. Die Analyse und die Methoxylbestimmung, welche mit der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz vorgenommen wurden, zeigten, dass die Verbindung der Monomethyläther des Phloroglucins ist.

I. 0·2520 g Substanz gaben 0·5531 g Kohlensäure und 0·1289 g Wasser.

II. 0·2198 g Substanz gaben 0·3600 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	59·85	—	60·00
H	5·68	—	5·71
OCH ₃	—	21·66	22·14

Die benzolische Lösung, welcher der Monomethyläther mit Wasser entzogen wurde, enthält noch den Phloroglucindimethyläther. Dieser kann in der bereits beschriebenen Weise¹

¹ L. c.

erhalten werden. Die Ausbeute an Monomethyläther betrug im Durchschnitt 15% der theoretischen Menge, diejenige an Dimethyläther war etwa 60%. Der Rest des Phloroglucins konnte zum Theil aus dem bei der Neutralisation entstandenen phloroglucincarbonsaurem Kali gewonnen werden.

Dinitrosoderivat des Phloroglucinmonomethyläthers.

Die Darstellung dieser Verbindung wird in folgender Weise vorgenommen. Je 12 g des reinen Monomethyläthers werden in 50 cm^3 Alkohol, dem 13 g Eisessig zugesetzt waren, gelöst. Zu dieser auf -10° abgekühlten Flüssigkeit wird allmählich die Lösung von 18 g Kaliumnitrit (85%) in 20 cm^3 Wasser hinzugefügt. Dabei darf die Temperatur der Lösung nie über -6° steigen, weil sonst unter beträchtlicher Erwärmung eine lebhafte Reaction eintritt und das Dinitrosoprodukt zerstört wird. Nachdem alles Kaliumnitrit eingetragen wurde, lässt man die dunkelbraungelb gefärbte Lösung 2—3 Stunden in der Kältemischung stehen und kühlt hierauf das Gefäß, welches die Reaktionsmasse enthält, noch 3—4 Stunden mit Eis. Nach dieser Zeit hat sich eine feinpulverige, krystallisirte, braunviolette Masse abgeschieden, die auf einem Saugfilter gesammelt und mit Wasser gewaschen wird, bis das Ablaufende farblos ist. Diese Ausscheidung, welche das Kaliumsalz der Dinitrosoverbindung darstellt, ist in Wasser mit olivgrüner Farbe löslich. Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, vorausgesetzt, dass sie hinlänglich concentrirt war, eine gelbgefärbte Masse ab, die sich aber wegen ihrer voluminösen Beschaffenheit von der Flüssigkeit durch Absaugen nicht trennen lässt.

Diese Verbindung kann durch Schütteln mit Essigäther in Lösung gebracht werden. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels erhält man nun einen rothgelben, krystallinischen Rückstand, der zur weiteren Reinigung in möglichst wenig warmem Essigäther gelöst und aus dieser Lösung durch das $1\frac{1}{2}$ —2fache Volum von trockenem Xylol ausgefällt wird. Beim Stehen scheiden sich nun röthlichgelb gefärbte, nicht selten gut ausgebildete Krystalle ab, die zu Krusten verwachsen sind. Nachdem eine Vermehrung derselben nicht mehr eintritt, wird die

Mutterlauge abgegossen. Das so gewonnene Dinitroso-product ist in Alkohol in der Wärme löslich, Xylol und Benzol nehmen nur äusserst geringe Menge desselben auf, Wasser löst die Verbindung in beträchtlicher Menge. Beim Erhitzen der Substanz im Capillarröhrchen verfärbt sich dieselbe bei circa 150°C . und zersetzt sich bei 156°C . (uncorr.) unter lebhaftem Aufschäumen. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Verbindung ergab Werthe, welche mit den für einen Monomethyläther des Dinitrosophloroglucins berechneten in bester Übereinstimmung stehen. Bei der Methoxylbestimmung hingegen ergab sich ein namhaftes Manco, analog wie dies bereits Moldauer bei seinen Nitrosoderivaten constatirt hat.

Als die Methoxylbestimmung mit einer Methylbestimmung nach Herzig und Meyer combinirt wurde, ergab die Summe der beiden Zahlen einen Werth, welcher nicht unwesentlich grösser ist, als der berechnete, immerhin aber eine bessere Übereinstimmung zeigt. Über die Ursache dieser Anomalie können wir uns nicht äussern.

- I. 0.3064 g Substanz gaben 0.4740 g Kohlensäure und 0.0939 g Wasser.
- II. 0.2432 g Substanz gaben 30.6 cm^3 Stickstoff bei 18°C . und 739 mm Druck.
- III. 0.2278 g Substanz gaben 0.1430 g Jodsilber (nach Zeisel).
- IV. 0.2435 g Substanz gaben 0.3276 g Jodsilber (nach Herzig und Meyer).

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet
	I	II	III	IV	
C	42.19	—	—	—	42.42
H	3.40	—	—	—	3.03
N	—	14.12	—	—	14.14
OCH ₃	—	—	8.30	17.79	15.65

Diese Dinitrosoverbindung gibt analog wie das Dinitroso-resorcin ein gut krystallisirendes Kaliumsalz, welches ebenfalls nur ein Atom Kalium enthält. Beim Versetzen der methylalkoholischen Lösung des Nitroso-productes mit frisch bereitetem Kaliummethylat scheidet sich sofort ein aus mikroskopischen

Krystallnadeln bestehender fahlgelber Niederschlag ab, der nach dem Absaugen und Waschen mit Methylalkohol rein erhalten wird.

Die Kaliumverbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser aber leicht löslich. Beim Erhitzen derselben auf 100—150° tritt keine Veränderung ein, bei höherer Temperatur erfolgt unter Verpuffung totale Zersetzung. Die bei 120° getrocknete Substanz gab bei der Kaliumbestimmung einen Werth, welcher die Formel $C_7H_5N_2O_5K$ bewies.

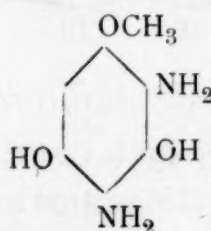
0.3992 g Substanz gaben 0.1465 g Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
K	16.45	16.52

Reduction des Dinitrosophloroglucinmethylläthers.

Das Nitroso-product kann durch Zinnchlorürlösung, welche mit etwas Salzsäure versetzt wird, leicht in die entsprechende Amidoverbindung übergeführt werden. Zu diesem Ende wird eine verdünnt alkoholische Lösung von je 5 g des Nitroso-productes mit der Zinnchlorürlösung allmählig versetzt. Anfänglich färbt sich die Flüssigkeit grün, weiterhin tritt Erwärmung derselben ein und zu Ende der Reaction zeigt sie eine hellgelbe Farbe. Nach dem Entfernen des Zinns durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff erhält man eine farblose Flüssigkeit, die im Vacuum abdestillirt, die salzsaure Verbindung des

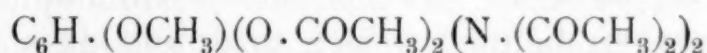


2,4-Diamido-3,5-Dioxyanisols

hinterlässt. Dieselbe bildet farblose, nadelförmige Krystalle, die äusserst luftempfindlich sind. Da eine völlige Reindarstellung derselben durch Umkrystallisiren zu verlustbringend gewesen wäre, haben wir auf eine nähere Untersuchung dieses Körpers

verzichtet und aus demselben sofort die sehr beständige und gut krystallisierende Acetylverbindung dargestellt. Zur Gewinnung derselben wird das Chlorhydrat im Vacuum getrocknet und mit einem bedeutenden Überschuss an Essigsäureanhydrid im Wasserbade so lange auf 100° erhitzt, bis vollkommene Lösung der Masse eingetreten ist. Während des Verlaufes der Acetylierung entweicht etwas Chloracetyl. Nach vollendeter Reaction ist die klare Flüssigkeit gelblichbraun gefärbt und hinterlässt dieselbe nach dem Abdestilliren des überschüssigen Anhydrids im Vacuum eine syrupartige Masse, die sehr bald krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Acetylproduct in Form kleiner, schwach glänzender Krystallnadeln, die durch Absaugen von der dunkelgefärbten Lauge befreit werden können. Durch zweimalige Wiederholung dieser Operation unter Anwendung von Thierkohle wird die Verbindung rein erhalten. Sie zeigt den constanten Schmelzpunkt von 169° C. (uncorr.). Dieses Product ist in Benzol fast unlöslich, wird von Äther nur schwer gelöst, während es von siedendem Essigäther und Methylalkohol leicht aufgenommen wird.

Die Analysen und Methoxylbestimmung, die mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommen wurden und vor Allem die Acetylbestimmung nach Wenzel¹ ergaben Werthe, welche beweisen, dass die Verbindung nach der Formel



zusammengesetzt ist.

- I. 0·2789 g Substanz gaben 0·5514 g Kohlensäure und 0·1258 g Wasser.
- II. 0·2010 g Substanz gaben 11·7 cm³ Stickstoff bei 19·5° C. und 744 mm Druck.
- III. 0·2119 g Substanz gaben 13·4 cm³ Stickstoff bei 17° C. und 730·5 mm Druck.
- IV. 0·2002 g Substanz gaben 0·1060 g Jodsilber.
- V. 0·2033 g Substanz gaben Essigsäure, welche 29·1 cm³ Zehntelnormal-Kalilauge neutralisirt, entsprechend 0·12513 g Acetyl.

¹ M. 18, 658.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet
	I	II	III	IV	V	
C	53·95	—	—	—	—	54·02
H	5·01	—	—	—	—	5·21
N	—	6·53	7·04	—	—	6·63
OCH ₃	—	—	—	7·00	—	7·34
CH ₃ CO	—	—	—	—	61·55	61·13

Nitrosirung des Phloroglucindimethyläthers.

Wenn man den Dimethyläther analog nitrosirt, wie dies Moldauer beim Diäthyläther beschrieben hat, so erhält man auch hier zwei Chinonoxime, und zwar das Orthoderivat in weitaus überwiegender Menge. Da jedoch für unsere weiteren Versuche das Paraderivat von grösserer Wichtigkeit war, suchten wir die Ausbeute an demselben durch zweckentsprechende Abänderung der Versuchsbedingungen zu vergrössern. Es zeigte sich, dass die Ausbeute an Paraverbindung die relativ günstigste ist, wenn man folgendermassen verfährt.

Je 10 g Phloroglucindimethyläther werden in 40 cm³ Alkohol gelöst und mit 10 g Eisessig versetzt. Diese Lösung wird nun auf etwa 50—60° erwärmt und zu einer Lösung von 13 g Kaliumnitrit (85%) in 20 cm³ Wasser hinzugefügt. Es zeigte sich nämlich, dass die Reaction in diesem Fall auch in der Wärme nicht zu heftig vor sich geht und dass bei höherer Temperatur eine immerhin etwas beträchtlichere Menge der Paraverbindung neben dem das Hauptproduct bildenden Orthochinonoxim entsteht, während bei Eiskühlung sich fast ausschliesslich der letztere Körper bildet. Die Reactionsflüssigkeit scheidet nach kurzer Zeit eine aus rothen und gelben Krystallen bestehende Masse ab, die nach etwa 4—5 Stunden abgesaugt wird. Das so erhaltene Rohproduct beträgt etwa 90% der theoretischen Ausbeute. Die beiden in demselben enthaltenen isomeren Verbindungen können folgendermassen getrennt werden. Die ganze Krystallmasse wird wiederholt mit Wasser, welches die gelben Krystalle (A) leichter als die rothen (B) löst, ausgekocht. Das erste Extract enthält fast ausschliesslich die

Verbindung *A*, während das zweite und dritte Extract den Rest von *A* enthalten neben kleinen Quantitäten von *B*. Bereits das vierte Extract enthält in der Regel nur mehr kleine Mengen der Verbindung *B*, deren Hauptantheil jedoch ungelöst zurückbleibt. Die wässerigen Extracte scheiden beim Erkalten die gelösten Körper nahezu völlig ab. Man erhält so eine Krystallmasse, die die gesammte Menge *A* und wenig *B* enthält. Diese Abscheidung wird nun mit einer ziemlich grossen Menge Essigäther am Rückflusskühler erhitzt, hiebei geht in erster Reihe die Verbindung *A* in Lösung neben kleinen Mengen von *B*. Die filtrirte Lösung scheidet nun beim Erkalten feine, verfilzte, gelbe Nadeln (*A*) ab, während die kleine Menge des Körpers *B*, die sich in der Lösung befindet, auch in der Kälte nicht abgeschieden wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigäther können endlich die gelben Krystalle völlig rein erhalten werden. Aus den von den gelben Nadeln abfiltrirten Essigätherlösungen wird nach dem Abdestilliren eine kleine Menge von *B* erhalten, während ein weiterer Antheil von *B* beim Auskochen mit Essigäther ungelöst bleibt. Diese beiden Antheile werden nun, vereint mit der Hauptmenge, die beim Behandeln mit Wasser nicht in Lösung ging, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Menge der so erhaltenen gelben Nadeln, die das 3,5-Dimethoxy-para-Chinon-4-Monoxim bilden, beträgt etwa 15% des Rohproductes, während die rothe Verbindung, das 3,5-Dimethoxy-ortho-Chinon-2-Monoxim, etwa 80% der Gesammtmenge ausmacht.

3, 5-Dimethoxy-ortho-Chinon-2-Monoxim.

Diese Verbindung ist in Wasser und Essigäther auch bei der Siedehitze nur sehr schwer löslich, von Alkohol und Äther wird sie ziemlich leicht gelöst. Aus Alkohol sowohl, als auch aus Essigäther werden dunkelroth gefärbte, glänzende, mitunter ziemlich grosse Krystallblättchen erhalten. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 175—176° C. (uncorr.). Die Analysen und Methoxylbestimmung der über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz ergaben Werthe, welche mit den

für die Formel $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ = NOH \\ = O \end{array} \right.$ berechneten in bester Übereinstimmung stehen.

- I. 0·2322 g Substanz gaben 0·4438 g Kohlensäure und 0·1057 g Wasser.
 II. 0·2556 g Substanz gaben 19 cm³ Stickstoff bei 22° C. und 746 mm Druck.
 III. 0·2757 g Substanz gaben 0·6970 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	52·12	—	—	52·45
H	5·04	—	—	4·91
N	—	8·25	—	7·65
OCH ₃	—	—	33·44	33·87

Die Reduction dieser Verbindung lieferte das

3, 5-Dimethoxy-2-Amidophenolchlorhydrat.

Zu der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung des Chinonoxims wird eine mässig concentrirte, mit etwas Salzsäure versetzte Zinnchlorürlösung allmähig hinzugefügt. Hierbei verschwindet die ursprünglich gelbrothe Farbe der Lösung allmähig. Das Eintreten der völligen Entfärbung deutet das Ende der Reaction an. Das nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff erhaltene farblose Filtrat ist äusserst luftempfindlich und wird deshalb im Vacuum abdestillirt. Der hiebei verbleibende Rückstand besteht aus schwach röthlichgefärbten Nadeln, die aus wenig salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden. Die so erhaltenen feinen, fast farblosen, mitunter gut ausgebildeten Nadeln zeigen den Schmelzpunkt von 205—206° C. (uncorr.). Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, geben dieselben bei der Methoxylbestimmung einen Werth, welcher mit der Formel $C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot OH \cdot NH_2 \cdot HCl$ in genügender Übereinstimmung steht.

0·2152 g Substanz gaben 0·4711 g Jodsilber.

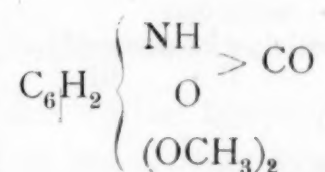
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
OCH ₃	28·96	30·17

Die Stellung der Amidogruppe in diesem Amidophenol konnte festgestellt werden durch Darstellung des

3, 5-Dimethoxy-Carbonyl-2-Amidophenol.

Ein Gemisch des Chlorhydrates des 3, 5-Dimethoxy-2-Amidophenols (1 Mol.) mit Harnstoff ($1\frac{1}{2}$ Mol.) wird allmählig erwärmt. Die Masse schmilzt bei etwa 70° und bei 150° beginnt die Entwicklung von Ammoniak. Beim Erwärmen bis auf 185° hört das Entweichen desselben allmählig auf. Nach etwa einer Stunde kann die Entstehung von Gasen nicht mehr beobachtet werden; die Masse wird nach dem Erkalten in mit etwas Essigsäure versetztes Wasser eingetragen. Beim Kochen färbt sich die wässrige Flüssigkeit und ein undeutlich krystallinisches Product bleibt ungelöst zurück. Dieses wird aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle wiederholt umkrystallisirt. Man erhält hiedurch feine, fast farblose Nadeln, die den Schmelzpunkt 210° bis 211° C. (uncorr.) zeigen. Die Stickstoffbestimmung des bei 100° getrockneten Productes ergab einen Werth, welcher mit der Formel



in bester Übereinstimmung steht. Die Verbindung ist also als 3, 5-Dimethoxy-Carbonyl-2-Amidophenol zu betrachten.

0.2140 g Substanz gaben 14.3 cm^3 Stickstoff bei 23° C. und 748 mm Druck.

In 100 Theilen:

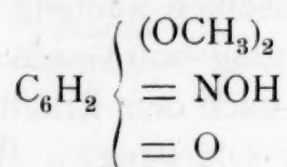
	Gefunden	Berechnet
N	7.40	7.17

3, 5-Dimethoxy-para-Chinon-4-Monoxim.

Diese Verbindung scheidet sich, nachdem sie von dem isomeren Körper getrennt wurde, beim Umkrystallisiren aus Essigäther in Form von feinen, gelben, verfilzten Nadeln ab, die in Alkohol und Äther mässig löslich sind und von Wasser, sowie von Essigäther beim Kochen, wenn auch nur in geringer

Menge, so doch immerhin viel leichter gelöst werden, als wie das isomere Oxim. Aus beiden Lösungsmitteln scheidet sich das Parachinonmonoxim beim Erkalten sofort wieder ab. Beim Erhitzen im Röhrchen verfärbt sich dasselbe bereits bei 185° und schmilzt hierauf bei 222° C. (uncorr.).

Die Analysen und Methoxylbestimmung der über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz gaben Werthe, welche auf die Formel



hindeuten.

- I. 0·2231 g Substanz gaben 0·4247 g Kohlensäure und 0·0993 g Wasser.
 II. 0·2986 g Substanz gaben 21·5 cm³ Stickstoff bei 20° C. und 746·9 mm Druck.
 III. 0·2693 g Substanz gaben 0·6938 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	51·91	—	—	52·45
H	4·94	—	—	4·91
N	—	8·09	—	7·65
OCH ₃	—	—	34·08	33·87

Auch diese Verbindung wurde der Reduction unterworfen und lieferte hiebei das

3, 5-Dimethoxy-4-Amidophenolchlorhydrat.

Die deutlich gelbgefärbte, verdünnt alkoholische Lösung des 3, 5-Dimethoxy-para-Chinon-4-Monoxims wird beim Hinzufügen der Zinnchlorürlösung nahezu farblos. Die Endreaction ist wegen der weniger satten Färbung nicht so deutlich merkbar, als bei dem isomeren Oxim. Nachdem das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wurde, verbleibt beim Abdestilliren der Flüssigkeit im Vacuum eine weisse, krystallinische Masse, die viel weniger luftempfindlich als das 3, 5-Dimethoxy-2-Amidophenolchlorhydrat ist. Dieselbe wird aus Wasser, dem

etwas Salzsäure zugesetzt wurde, umkrystallisirt. Man erhält so schneeweisse, seidenglänzende, feine, verfilzte Nadeln. Nach dem Trocknen im Vacuum beginnt die Verbindung beim Erhitzen sich bei 110° zu verfärben und schmilzt bei $171-173^{\circ}$ C. (uncorr.) unter Zersetzung. Die vacuumtrockene Substanz enthält noch ein Molekül Krystallwasser, analog wie der entsprechende Äthyläther.¹ Es ergibt sich dies aus der Methoxylbestimmung, die einen Werth liefert, welcher mit der Formel $C_6H_2(OCH_3)_2OH.NH_2.HCl + H_2O$ in guter Übereinstimmung steht.

0.1973 g Substanz gaben 0.4234 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
OCH_3	28.39	27.74

Die Stellung der Amidogruppe in dem 3, 5-Dimethoxy-4-Amidophenolchlorhydrat konnte durch die Oxydation desselben nachgewiesen werden. Es bildet sich hiebei das

3, 5-Dimethoxychinon.

Das Chlorhydrat des vorher besprochenen 3,5-Dimethoxy-4-Amidophenols wird in wässriger Lösung durch sublimirtes Eisenchlorid leicht oxydirt. Beim Hinzufügen des Eisenchlorids zeigt sich im ersten Augenblicke bloss eine gelbe Färbung. Bereits nach einigen Secunden beginnt jedoch die Abscheidung feiner, gelber Nadeln, die die Flüssigkeit bald breiig erfüllen. Dieselben werden nach dem Absaugen wiederholt aus Chloroform umkrystallisirt und zeigen hierauf den Schmelzpunkt $249-251^{\circ}$ C. (uncorr.). Dieser Schmelzpunkt, das ganze Verhalten der Verbindung, sowie auch ihre Methoxylbestimmung beweisen, dass dieselbe mit dem in der Literatur bereits wiederholt beschriebenen² 3, 5-Dimethoxychinon identisch ist. Die Methoxylbestimmung wurde mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommen.

¹ M. 18, 362.

² L. c.

0.2082 g Substanz gaben 0.5818 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
OCH ₃	36.97	36.90

Durch die Entstehung dieses Chinons erscheint für das Amidophenol die Parastellung der Amidogruppe zum Hydroxylreste nachgewiesen, folglich muss auch die entsprechende Isönitrosoverbindung das 3, 5-Dimethoxy-para-Chinon-4-Monoxim sein.

Das 3, 5-Dimethoxychinon sollte nun als Ausgangspunkt zur Darstellung des bisher unbekannten Pentaoxybenzols dienen. Es wurde versucht, durch die Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure nach Thiele¹ eine Hydroxylgruppe in das Chinon einzuführen, vorläufig jedoch erfolglos. Das Chinon reagierte nämlich in der Kälte nicht und beim Erwärmen zersetzte sich zwar ein Theil desselben, aber aus der Reaktionsmasse konnte stets nur eine beträchtliche Menge des unveränderten Productes wiedergewonnen werden. Es wird beabsichtigt, diese Versuche zu wiederholen.

3, 5-Diäthoxychinon.

Im Anschluss an das bereits Mitgetheilte soll noch ein Versuch angeführt werden, der mit dem von uns seinerzeit dargestellten Reductionsproducte des 3, 5-Diäthoxy-para-Chinon-4-Monoxims² vorgenommen wurde. Wir haben nämlich bei der Beschreibung des 3, 5-Diäthoxy-4-Amidophenolchlorhydrates angegeben, dass dasselbe mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung gibt. Auf Grund der obigen Beobachtungen schien es sehr wahrscheinlich, dass auch diese Färbung nur primär auftritt, dass sie der Vorläufer einer Oxydation ist. Um diese Annahme auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde eine kleine Menge des obigen Chlorhydrates, über die wir noch verfügten, in Wasser gelöst und mit sublimirtem Eisenchlorid versetzt. Hierbei tritt primär die bereits angegebene gelbe Färbung ein. Nach einiger Zeit

¹ L. c.

² L. c.

beginnt jedoch auch hier die Abscheidung einer in gelben Nadeln krystallisirenden Verbindung. Dieselbe wurde aus Chloroform umkrystallisirt und zeigte hierauf den Schmelzpunkt von 118—122° C. (uncorr.). Die kleine Menge dieser Substanz gestattete keine weitere Reinigung. Die Verbindung zeigte die für das 3,5-Dimethoxychinon angegebene charakteristische rothe Färbung mit concentrirter Schwefelsäure. Eine Äthoxylbestimmung, die mit der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz vorgenommen wurde, ergab einen Werth, welcher beweist, dass dieselbe als das bisher unbekannte 3,5-Diäthoxychinon zu betrachten ist.

0.0901 g Substanz gaben 0.2129 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet</u>
OC ₂ H ₅	45.39	45.91

Zum quantitativen Nachweis des Chloral- alkoholates

von

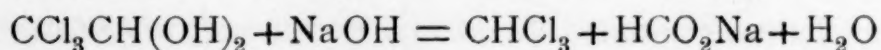
Mag. pharm. **Franz Schmidinger.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. November 1899.)

Die österreichische Pharmakopöe verlangt bekanntlich, dass das arzneilich zu verwendende Chloralhydrat frei von Chloralalkoholat sei. Den diesbezüglichen Reinheitsnachweis lässt sie — qualitativ — durch die bekannte, nicht sehr zuverlässige Entzündungsprobe führen.

In den Commentar zur österreichischen Pharmakopöe wurde eine von Victor Meyer und H. Haffter¹ ausgearbeitete Untersuchungsmethode aufgenommen, nach welcher die Menge Normalnatronlauge bestimmt wird, die nöthig ist, um eine gewogene Menge Chloralhydrat nach der Gleichung



zu zersetzen. Da nun 100 Theile reinen Chloralhydrates 24·17 Theile NaOH zur völligen Zersetzung brauchen, so würde ein Mehr- oder Minderverbrauch auf vorhandene Verunreinigungen hinweisen. Ein geringerer Verbrauch würde auf Verunreinigungen deuten, welche weniger NaOH zu ihrer vollständigen Zerlegung bedürfen — ein solcher Körper wäre das Chloralalkoholat, von dem 100 Theile schon durch 20·67 Theile NaOH zersetzt werden —, aber ebenso auf solche, die auf NaOH überhaupt nicht einwirken. Diese Methode ist daher sehr brauchbar, um rasch zu bestimmen, ob ein zur Prüfung

¹ Ber., VI, 600.

vorliegendes Chloralhydrat überhaupt rein ist; einen Alkoholatgehalt gestattet sie aber nur dann festzustellen, wenn sonstige Verunreinigungen ausgeschlossen sind.

Um nun auch in jenen Fällen eine brauchbare Untersuchungsmethode zur Hand zu haben, in denen es sich darum handeln sollte, ohne Rücksicht auf sonstige Beimengungen einen Gehalt an Chloralalkoholat quantitativ zu bestimmen, wurde ich veranlasst, die Zeisel'sche Methoxylbestimmungsmethode auf ihre diesbezügliche Verwendbarkeit zu untersuchen. Die erwähnte Methode beruht bekanntlich auf der Thatsache, dass Körper, welche in ihrem Moleküle durch Sauerstoff gebundene Methyl- oder Äthylgruppen enthalten, dieselben beim Kochen mit Jodwasserstoff als Methyl-, beziehungsweise Äthyljodid, das dann leicht quantitativ bestimmt werden kann, abspalten. Auf Grund dieser Thatsache wäre die Zeisel'sche Bestimmungsmethode im Principe für unseren Fall anwendbar.

Nun wäre es aber möglich, dass in Folge secundär verlaufender Reactionen auch reines Chloralhydrat flüchtige, mit Silbernitrat Niederschläge gebende Verbindungen liefern könnte; ebenso könnte möglicherweise auch das Chloralalkoholat in Folge von Nebenreactionen, ausser der erwarteten noch andere störende Zersetzungen erleiden. Dadurch würde aber die Zeisel'sche Methode für den gewünschten Zweck unbrauchbar, und es war daher nöthig, entsprechende Versuche mit reinem Chloralhydrat, reinem Chloralalkoholat und mit einem durch Chloralalkoholat absichtlich verunreinigten Chloralhydrat anzustellen.

Zur Ausführung dieser Versuche wurde Chloralhydrat. pur. Liebreich und reines Chloralalkoholat aus der ehemaligen Fabrik von Trommsdorff in Erfurt verwendet. Sämmtliche Bestimmungen wurden mit dem von Zeisel in den Monatsheften für Chemie, VI, 992 beschriebenen Apparate und in der dort angegebenen Weise ausgeführt.

Versuch I. 1.056 g reines Chloralhydrat lieferten 0.0015 g Jodsilber = 0.027% C_2H_5O .

Versuch II. 0.185 g reines Chloralalkoholat gaben 0.2205 g Jodsilber = 22.9% C_2H_5O ; berechnet 23.25%.

Versuch III. 1.0545 g eines 1.043% Alkoholat enthaltenden Chloralhydrates lieferten 0.015 g Jodsilber = 0.273% C_2H_5O ; berechnet 0.242%.

Versuch IV. 0.9664 g eines 2.43% Alkoholat enthaltenden Chloralhydrates gaben 0.0288 g Jodsilber = 0.57% C_2H_5O ; berechnet 0.565%.

Da, wie die angegebenen Zahlen zeigen, die erhaltenen Resultate mit den bei normalem Reaktionsverlaufe zu erwartenden gut übereinstimmen, so ergibt sich daraus, dass bei Ausführung der Versuche keine störenden Nebenreactionen auftraten. Es erscheint daher die Methoxylbestimmungsmethode für die Alkoholatsbestimmung im Chloralhydrate als gut verwendbar.

Zur Ausführung einer derartigen Bestimmung wird es in der Regel genügen, 1—2 g des zu untersuchenden Chloralhydrates in Angriff zu nehmen.

Über das Äthylphlorogucin und einige andere Derivate des Äthylbenzols

von

Gustav Weisweiler.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. November 1899.)

Die Leichtigkeit, mit welcher aus dem symmetrischen Triamidobenzol und seinen Methylhomologen die entsprechenden Hydroxylderivate (Phloroglucine) gewonnen wurden, veranlasste mich, diese Methode auch für das symmetrische Triamidoäthylbenzol zu versuchen. Ich will hier gleich vorausschicken, dass ich das Äthylphlorogucin in guter Ausbeute erhielt.

Von Nitroproducten des Äthylbenzols waren bisher von Beilstein und Kuhlberg¹ das *o*- und *p*-Mononitroäthylbenzol und von Konowalow² ein in der Seitenkette nitriertes Derivat dargestellt worden.

Für die Darstellung des von mir zur weiteren Behandlung in Aussicht genommenen symmetrischen Triamidoäthylbenzols, respective symmetrischen Trinitroäthylbenzols lag also, wie ersichtlich, in der Literatur gar kein verwendbares Nitroproduct vor, und ich war daher gezwungen, direct vom Äthylbenzol auszugehen.

Bei Behandlung des Äthylbenzols mit gewöhnlicher, concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure erhielt ich ein Dinitroproduct, das sich, wie ich gleich erwähnen will, als 2,4-Dinitro-1-Äthylbenzol erwies. Alle Versuche, das Äthylbenzol oder das von mir dargestellte Dinitroderivat durch Steigerung von Druck und Temperatur mit diesem Säure-

¹ Ann., 156, 206.

² Ber., 27, Ref. 194.

gemisch höher zu nitriren, scheiterten an der Oxydirbarkeit der Äthylgruppe. So lieferte das Äthylbenzol, im Einschmelzrohr mit diesem Säuregemisch auf 120° erhitzt, die *p*-Mononitrobenzoesäure vom Schmelzpunkte 238° . Bei gleicher Behandlung des Dinitroäthylbenzols erhielt ich gleichfalls Oxydationsproducte, welche nicht näher untersucht wurden. Ich nahm daher für die Darstellung des symmetrischen Trinitroäthylbenzols die Nitrirung mit einer höchst concentrirten Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure vor.

Im Folgenden soll vorerst die Methode genau beschrieben werden, welche das Dinitroäthylbenzol in guter Ausbeute darzustellen ermöglicht. Daran wird sich die Darstellung des symmetrischen Trinitroäthylbenzols anreihen.

2, 4-Dinitro-1-Äthylbenzol.

30 g Äthylbenzol werden in ein Gemisch von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure (spec. Gew. 1.88) und 1 Theil concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1.43) unter Umschwenken eingetropft, wobei Lösung eintritt. Hierauf wird das Gemisch 10 Minuten auf $125-130^{\circ}$ erwärmt. An der Oberfläche scheidet sich hiebei quantitativ ein rothbraunes Öl ab. Nach dem Erkalten wird dasselbe von dem Säuregemisch getrennt, mit einer Lösung von primärem Natriumcarbonat und dann mit Wasser gewaschen. Das Öl wird nunmehr zum Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium geschüttelt und im Vacuum mehrmals destillirt.

Die reine Substanz destillirte unter 13 mm Druck bei 167.5° und ist ein ziemlich dickflüssiges Öl von hellgelber Farbe, schwerer als Wasser.

Die Analyse der rectificirten Substanz gab folgende Werthe, die mit den aus der Formel $C_6H_3(C_2H_5)(NO_2)_2$ gerechneten vollkommen übereinstimmen.

0.2854 g Substanz gaben 0.5090 g Kohlensäure und 0.1082 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(C_2H_5)(NO_2)_2$
C.....	48.63	48.98
H.....	4.21	4.08

Die beiden Nitrogruppen stehen zu einander in der Metastellung, die Äthylgruppe zu der einen in der Ortho-, zu der anderen in der Parastellung. Diese Constitution ist durch folgenden Versuch eindeutig bewiesen worden. Je 1 g des Dinitroäthylbenzols wurde mit 15 cm³ Salpetersäure (spec. Gew. 1.40) im Einschmelzrohre durch 9 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisirte aus der Salpetersäure eine Substanz in weissen Blättchen aus, die durch Umkrystallisiren aus Xylol und Salpetersäure gereinigt wurde. Dieselbe erwies sich als identisch mit der 2,4-Dinitro-1-Benzoësäure vom Schmelzpunkte 179°.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.2376 g Substanz gaben bei $B = 752.3 \text{ mm}$ und $t = 19^\circ$ 28.1 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

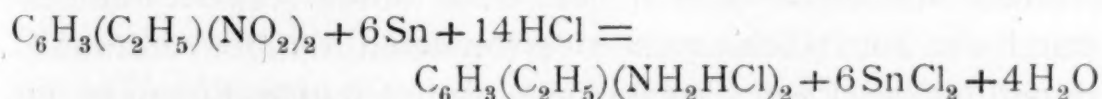
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{COOH}$
N.....	13.45	13.21

Es ist also das Dinitroproduct als 2,4-Dinitro-1-Äthylbenzol anzusprechen.

Dieses Dinitroäthylbenzol liess sich zu einem

2,4-Diamido-1-Äthylbenzolchlorhydrat

reduciren, indem Zinn und Salzsäure nach der Gleichung



einwirken gelassen wurden. Nach dem Ausfällen des Zinns wurde die völlig farblose Lösung im Vacuum unter Einleiten von Kohlensäure eingedampft, wobei das Chlorhydrat weiss auskrystallisirte. Dasselbe wurde, da es sich in Berührung mit Wasser sofort dunkelroth verfärbte, aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisirt. Die Verbindung wurde im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und dann analysirt. Die erhaltenen Werthe entsprachen der Formel $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NH}_2\text{HCl})_2$.

I. 0.2241 g Substanz gaben 0.3793 g Kohlensäure und 0.1414 g Wasser.

II. 0.2919 g Substanz lieferten bei $B = 750.2 \text{ mm}$ und $t = 20^\circ$ 34.4 cm³ Stickstoff.

III. 0·3170 g Substanz gaben 0·4306 g Chlorsilber, entsprechend 0·1065 g Chlor.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_3(C_2H_5)(NH_2HCl)_2$
	I	II	III	
C.....	46·16	—	—	45·93
H	7·01	—	—	6·70
N	—	13·30	—	13·39
Cl	—	—	33·60	33·97

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Zur näheren Charakterisirung des Diamidoäthylbenzochlorhydrates wurde eine Acetylverbindung desselben dargestellt. Zu diesem Behufe wurde die Verbindung mit der 15- bis 20fachen Menge von Essigsäureanhydrid im Wasserbade erhitzt, wobei vollkommene Lösung eintrat. Das überschüssige Anhydrid wurde dann im Vacuum vollkommen abdestillirt. Man erhält hiebei einen schwarzbraunen, in Essigäther leicht, in Alkohol schwer löslichen Rückstand, welcher mit Alkohol überschichtet wird. Nach circa 12 Stunden saugt man die ausgeschiedenen Krystalle von der noch zähflüssigen Mutterlauge ab und wäscht dieselben auf dem Saugfilter gründlich mit Alkohol aus, wobei man sie fast weiss erhält. Aus der nunmehr durch den zum Nachwaschen verwendeten Alkohol verdünnten, dünnflüssigen Lauge krystallisirt nach einigem Einengen auf dem Wasserbade eine Krystallmenge aus, die wie die obige behandelt wird. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis man fast das ganze krystallinische Acetylproduct von den anhaftenden Schmieren getrennt hat.

Sämmtliche krystallinischen Ausscheidungen wurden vereinigt und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Es schieden sich gleich beim Erkalten Krystalle aus, die einen Schmelzpunkt über 300° zeigten, während sich die aus den Laugen beim weiteren Einengen bildenden Krystalle schon bei 210 bis 220° verflüssigten. Dem äusseren Ansehen nach ist zwischen den beiden Producten kein Unterschied in Farbe und Krystallen;

beide scheiden sich in Form von weissen verfilzten Nadeln aus. Die höher schmelzende Verbindung fand sich nur in geringer Menge vor, während die tiefer schmelzende in bedeutend überwiegender Quantität erhalten worden war. Letztere wurde aus Alkohol so lange umkrystallisirt, bis sie den constanten Schmelzpunkt von 224° (uncorr.) zeigte. Sie ist in Alkohol leicht, Essigäther schwer löslich, in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin unlöslich.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab Werthe, die auf die Formel $C_6H_3(C_2H_5)(NHAc)_2$ hinweisen.

- I. 0.2005 g Substanz gaben 0.4772 g Kohlensäure und 0.1345 g Wasser.
- II. 0.2288 g Substanz gaben bei $B = 750.6 \text{ mm}$ und $t = 19^{\circ}$ 27.4 cm^3 Stickstoff.
- III. 0.2166 g Substanz lieferten Essigsäure, welche zur Neutralisation 20.1 cm^3 n_{10} KOH verbrauchte, entsprechend 0.08643 g $COCH_3$.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_6H_3(C_2H_5)(NHAc)_2$
C	64.91	—	—	65.45
H	7.45	—	—	7.27
N	—	13.59	—	12.72
$COCH_3$	—	—	39.91	39.09

Das Hauptproduct stellt also, wie zu erwarten war, ein Diacetylderivat des Diamidoäthylbenzols dar. Das höher schmelzende Nebenproduct wurde aus Alkohol umkrystallisirt, bis es den Schmelzpunkt von $319\text{--}320^{\circ}$ (uncorr.) zeigte. Die Stickstoffbestimmung ergab Werthe, welche es als wahrscheinlich erscheinen lassen, dass die Substanz ein Monoacetylderivat des Diamidoäthylbenzols ist.

0.1707 g Substanz ergaben bei $B = 752.3 \text{ mm}$ und $t = 18^{\circ}$ 23.3 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H_3(C_2H_5)(NH_2)(NHAc)$
N	15.60	15.73

Wir gehen nun zur Beschreibung des

symmetrischen Trinitroäthylbenzols

über.

Man erhält dasselbe in circa 70procentiger Ausbeute, wenn man folgendermassen verfährt:

In ein mit Eis gekühltes Gemisch von 40 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.525) und deren vierfachem Volumen rauchender Schwefelsäure ($\text{SO}_3 : 2\text{H}_2\text{SO}_4$) werden tropfenweise 10 g Äthylbenzol eingetragen. Nach jedem Tropfen muss man gehörig umschütteln, damit Lösung eintrete, da die Reaction sonst mit einem Male zu heftig vor sich geht. Nachdem alles Äthylbenzol eingetragen und vollkommen gelöst ist, erwärmt man die dunkelrothe Flüssigkeit im Wasserbade durch 15–20 Minuten auf 100° , wobei sie sich allmählig hellgelb färbt. Bei genauer Beobachtung dieser Vorschrift bildet sich fast ausschliesslich das Trinitroproduct, ohne dass dabei eine Oxydation mit gleichzeitigem Auftreten nitroser Dämpfe beobachtet worden wäre. Wendet man zu wenig rauchende Schwefelsäure an, so tritt bereits unter 100° eine theilweise Oxydation unter gleichzeitiger Bildung nitroser Dämpfe ein. In diesem Falle ist dann dem Trinitroproduct auch Dinitroäthylbenzol beigemischt, was man daran erkennt, dass sich letzteres nach dem Erkalten ölig abscheidet.

Das Trinitroäthylbenzol bleibt nach dem Erkalten in dem Säuregemisch gelöst und scheidet sich, wenn man diese Lösung in Wasser giesst, in Folge der hierbei auftretenden Erwärmung nur ölig aus. Als bald erstarrt das Öl zu einem Krystallkuchen, der aus feinen Nadeln besteht, welche mit primärem Natriumcarbonat und hernach mit Wasser gewaschen wurden.

Wie erwähnt, stellt bei richtig geleiteter Reaction dieses Rohproduct fast ausschliesslich Trinitroäthylbenzol dar, welches nur spurenweise durch Dinitroäthylbenzol verunreinigt ist. Zur Trennung von letzterem wurde die gut krystallisirende Anilindoppelverbindung des Trinitrobenzols benützt.

Die Darstellung dieser Doppelverbindung geschah auf folgende Weise: Das Rohproduct wurde in Benzol gelöst und der auf 10° abgekühlten Lösung Anilin in dem Verhältniss

zugesetzt, dass auf ein Molekül Trinitroäthylbenzol ein Molekül Anilin kam. Die Lösung färbte sich sofort intensiv roth. Auf Zusatz von Petroläther schied sich die Anilindoppelverbindung des Trinitroäthylbenzols in prachtvollen rothen Nadeln (Schmelzpunkt $44-45^{\circ}$ uncorr.) ab. Dieselben wurden abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Im trockenen Zustande sind sie jedoch sehr zersetzlich, indem sie der Tension entsprechend Anilin abgeben und dabei allmählig die rothe Farbe verlieren.

I. 0.2184 g Substanz ergaben 0.3953 g Kohlensäure und 0.0748 g Wasser.

II. 0.3619 g Substanz lieferten bei $B = 756.2\text{ mm}$ und $t = 16.5^{\circ}$ 50.4 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für	
I	II	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_2)_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_2)_3 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
C ... 49.36	—	50.30	56.20
H ... 3.81	—	4.19	4.92
N ... —	16.11	16.76	16.39

Dass die Resultate der Verbrennung und der Stickstoffbestimmung in gleichem Sinne von den berechneten abweichen, rührt daher, dass die Verbrennung mit einer Substanz gemacht wurde, die bereits Anilin abgegeben hatte, die Stickstoffbestimmung dagegen mit einer nur auf der Thonplatte getrockneten Substanz, die etwas benzolhaltig war. Immerhin weisen die Zahlen genügend darauf hin, dass sich mit einem Moleküle Trinitroäthylbenzol ein Molekül Anilin verbunden hat.

Um nun aus dieser Anilindoppelverbindung das Trinitroäthylbenzol zu gewinnen, wird dieselbe in Wasser suspendirt, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Trinitroäthylbenzol in Äther aufgenommen.

Das nunmehr von Dinitroäthylbenzol völlig befreite Trinitroproduct wurde bis zur Constanz des Schmelzpunktes aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem es sich in schuppenartigen Blättchen abschied. Dieselben zeigten einen Schmelzpunkt von 37° (uncorr.) und waren in Wasser unlöslich, in Äther, Alkohol, Benzol, Petroläther und Eisessig löslich.

Die Analyse derselben ergab Werthe, die mit den auf die Formel $\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_2)_3$ gerechneten übereinstimmten. Die

Verbrennung musste mit Bleichromat im geschlossenen Rohre gemacht werden.

- I. 0·2483 g Substanz gaben 0·3592 g Kohlensäure und 0·0687 g Wasser.
 II. 0·2199 g Substanz gaben bei $B=740\cdot6\text{ mm}$ und $t=17^{\circ}$ 34 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_2)_3$
	I	II	
C	39·45	—	39·83
H	3·07	—	2·90
N	—	17·47	17·43

Dasselbe Trinitroäthylbenzol wurde auch erhalten, wenn das erwähnte 2,4-Dinitro-1-Äthylbenzol nach derselben Methode wie das Äthylbenzol weiter nitriert wurde.

Bei der Reduction dieses Trinitroäthylbenzols durch Zinn und Salzsäure erhielt ich nach dem Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff nicht das zu erwartende Triamidoäthylbenzol, sondern ein Diamidooxyäthylbenzol, indem eine Amidogruppe hydrolysirt wurde. Das hierbei entstehende Chlorammonium wurde durch fractionirtes Auskrystallisirenlassen der eingedampften wässerigen Lösung mit Leichtigkeit von dem Reductionsproducte getrennt, letzteres aus verdünnter Salzsäure auskrystallisirt und in schönen weissen Krystallen erhalten.

Die Analyse der im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrockneten Verbindung ergab Werthe, die unzweideutig beweisen, dass eine partielle Hydrolyse eingetreten war.

- I. 0·3761 g Substanz gaben 0·5871 g Kohlensäure und 0·1998 g Wasser.
 II. 0·2069 g Substanz gaben bei $B=742\cdot8\text{ mm}$ und $t=16^{\circ}$ 22 cm^3 Stickstoff.
 III. 0·2870 g Substanz gaben 0·3627 g Chlorsilber, entsprechend 0·08973 g Chlor.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NH}_2\text{HCl})_2(\text{OH})$
	I	II	III	
C	42·57	—	—	42·67
H	5·90	—	—	6·22
N	—	12·11	—	12·44
Cl	—	—	31·26	31·55

Um dies Product näher zu charakterisiren wurde durch

Einwirkung von Essigsäureanhydrid

eine Acetylverbindung desselben dargestellt. Die Untersuchung hat, wie zu erwarten war, ergeben, dass ein Triacetylderivat entstanden ist.

Bei längerem Erhitzen des Diamidooxyäthylbenzolchlorhydrates mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid auf den Siedepunkt desselben tritt allmähig Auflösung ein, wobei Chloracetyl entweicht. Nach einigen Stunden wird das Erhitzen unterbrochen und das Anhydrid im Vacuum abdestillirt. Der harzige Rückstand wird zur Zersetzung des noch anhaftenden Anhydrids mit Wasser überschüttet und letzteres nach zwölfstündigem Stehen abgegossen. Hierauf wird das Product so lange aus Alkohol umkrystallisirt, bis es den constanten Schmelzpunkt von $259-262^{\circ}$ zeigt. Es besteht aus kleinen, weissen, verfilzten Nadeln, die in Alkohol leicht, in Essigäther schwer löslich, in Wasser, Äther, Benzol, Ligroin unlöslich sind.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab Werthe, die mit den auf ein Triacetylderivat gerechneten in guter Übereinstimmung stehen.

- I. 0.2147 g Substanz gaben 0.4758 g Kohlensäure und 0.1246 g Wasser.
- II. 0.2190 g Substanz gaben bei $B = 757.8\text{ mm}$ und $t = 16^{\circ}$ 18.5 cm^3 Stickstoff.
- III. 0.2145 g Substanz gaben Essigsäure, welche zur Neutralisation 23.05 cm^3 $\frac{n}{10}$ KOH verbrauchte, entsprechend 0.099115 g COCH_3 .

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NHAc})_2(\text{OAc})$
C	60.44	—	—	60.43
H	6.45	—	—	6.47
N	—	9.82	—	10.07
COCH_3 . . .	—	—	46.20	46.40

Einwirkung von Wasser auf das Diamidooxyäthylbenzolchlorhydrat.

Wie ich bereits erwähnte, war der Zweck dieser Arbeit, vom symmetrischen Trinitroäthylbenzol ausgehend, das Äthyl-

phloroglucin darzustellen. Dementsprechend habe ich auf das Diamidooxyäthylbenzolchlorhydrat Wasser einwirken lassen. Die Reaction verlief, wie erwartet, indem die beiden Amidogruppen unter gleichzeitiger Bildung von Chlorammonium durch Hydroxyl ersetzt wurden. Zu diesem Behufe wurde folgendermassen verfahren: 40 g Diamidooxyäthylbenzolchlorhydrat wurden in $1\frac{1}{2}$ l luftfreien Wassers gelöst und unter schwachem Durchleiten eines Kohlensäurestromes 15 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung wurde hierauf im Vacuum eingengt und mit Äther ausgeschüttelt, wobei letzterer eine grosse Menge krystallisirender Substanz aufnahm. Die ausgeschüttelte Lösung wurde zur vollständigen Hydrolyse abermals einige Zeit gekocht und gab dann noch etwas Oxyproduct an den Äther ab. Die ätherischen Ausschüttelungen wurden in Wasser gelöst und zur Reinigung mit Bleizucker versetzt, wobei ein Theil der Verunreinigungen ausfiel. Aus dem Filtrat wurde das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Lösung im Vacuum unter Einleiten von Kohlensäure eingedampft, wobei sich das Äthylphloroglucin in weissen Krystallen abschied. Dieselben waren wasserhältig, wurden daher im Vacuum getrocknet und hierauf mehrmals im luftverdünnten Raume destillirt.

Das reine Äthylphloroglucin destillirt unter 12 mm Druck bei $209-210^{\circ}$ und erstarrt zu schönen weissen Krystallen vom Schmelzpunkt $119-120^{\circ}$ (uncorr.); dieselben sind in Wasser und Äther leicht, in Benzol und Xylol schwer löslich. Ein Holzspahn, mit der wässerigen Lösung des Äthylphloroglucins durchtränkt, färbt sich mit concentrirter Salzsäure intensiv rothviolett.

Die Analyse der durch Destillation gereinigten Substanz gab Werthe, die mit den auf das Äthylphloroglucin gerechneten vollkommen übereinstimmen.

0.2010 g Substanz gaben 0.4580 g Kohlensäure und 0.1218 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(C_2H_5)(OH)_3$
C	62.14	62.33
H	6.73	6.49

Durch

Einwirkung von Essigsäureanhydrid

auf das Äthylphloroglucin erhält man ein flüssiges Acetylproduct, das unter 15·8 *mm* Druck bei 208—209° (uncorr.) destillirt. Die Analyse ergab Werthe, aus welchen sich die Formel $C_6H_2(C_2H_5)(OAc)_3$ berechnen lässt.

- I. 0·2426 *g* Substanz gaben 0·5350 *g* Kohlensäure und 0·1297 *g* Wasser.
 II. 0·1654 *g* Substanz gaben Essigsäure, welche 17·8 *cm*³ n_{10} KOH zur Neutralisation erforderte, entsprechend 0·07654 *g* $COCH_3$.

In 100 Theilen:

	Gefunden		berechnet für $C_6H_2(C_2H_5)(OAc)_3$
	I	II	
C	60·14	—	60·00
H	5·94	—	5·71
$CHCO_3$...	—	46·28	46·07

Es sind also, wie zu erwarten war, drei Acetylreste in die drei Hydroxylgruppen des Äthylphloroglucins eingetreten.

Das Ziel meiner Arbeit, das Äthylphloroglucin in analoger Weise wie das Phloroglucin und seine Methylderivate darzustellen, erscheint hiermit erreicht; meine Untersuchungen haben auch ergeben, dass der eingeschlagene Weg das Äthylphloroglucin in sehr guter Ausbeute darzustellen ermöglicht.

Ich habe diese Arbeit unter der Leitung meines leider so plötzlich dahingeshiedenen Lehrers, Prof. Dr. Hugo Weidel, ausgeführt. Die besondere Liebenswürdigkeit, mit welcher er mich bei meinen Untersuchungen durch Rath und That unterstützte, wird mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben.

Über die Nitrosirung des Methylphloroglucins

von

H. Weidel (†) und J. Pollak.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. November 1899.)

In einer Reihe von Arbeiten¹ wurden die verschiedenen Nitrosokörper, die bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf die Äther des Phloroglucins entstehen, einer genauen Untersuchung unterworfen, und war es nun zweifellos von Interesse, auch das Verhalten der Homologen des Phloroglucins, sowie dasjenige ihrer Äther bei dieser Reaction kennen zu lernen. In vorliegender Arbeit soll nun über die Nitrosirung des Monomethylphloroglucins berichtet werden.

Das Phloroglucin gibt, wie Benedikt² gezeigt hat, bei der Einwirkung von Kaliumnitrit eine dreifach substituirte Verbindung, indem zu allen drei Hydroxylresten Nitrosogruppen in Parastellung treten, die sich offenbar unter Umwandlung des tertiären Phloroglucins in das secundäre in Isonitrosogruppen umlagern. Da nun im Methylphloroglucin nur mehr zwei nicht substituirte Wasserstoffe im Kern vorhanden sind, war es vorauszusehen, dass dasselbe bloss einen zweifach nitrosirten Körper bilden werde, in welchem dann die Stellung der Substituenten keinem Zweifel unterliegen kann. Bei der Behandlung mit Kaliumnitrit in saurer Lösung bildete sich auch tatsächlich ein Dinitrosoderivat des Methylphloroglucins, dessen

¹ Moldauer, Monatshefte für Chemie, 17, 462; Weidel und Pollak, Monatshefte für Chemie, 18, 347; Weidel und Pollak, Monatshefte für Chemie, vorstehende Arbeit.

² Berl. Ber., 11, 1375.

Verhalten in den Hauptzügen demjenigen des Dinitrosoresorcins¹ oder Dinitrosoorcins² entspricht, und das auch mit dem Dinitrosophloroglucinmonomethyläther³ im Wesentlichen übereinstimmt.

Das Dinitrosomethylphloroglucin liefert in ähnlicher Weise wie all die angeführten Verbindungen Metallsalze, in denen bloss ein Atom eines einwerthigen Metalles enthalten ist, und stehen seine Eigenschaften im Allgemeinen mit der Annahme, dass es ebenso wie die vorhin erwähnten Nitrosokörper ein Diisonitrosoderivat sei, in Einklang. Sein Verhalten bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat ist jedoch von dem des Dinitrosoresorcins oder Dinitrosoorcins⁴ wesentlich abweichend. Während dieselben bei dieser Reaction ein Dioxim liefern, was ihre Natur als Diisonitrosoverbindungen bestätigt, bildet sich aus dem Dinitrosomethylphloroglucin selbst bei 30stündigem Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat nur ein Monoxim. Dieses so auffallende Verhalten lässt es als möglich erscheinen, dass im Dinitrosomethylphloroglucin eine Nitroso- und nur eine Isonitrosogruppe vorhanden sei, in welchem Falle ganz selbstverständlich nur ein Monoxim entstehen kann. Es ist aber doch möglich, dass trotz des Vorhandenseins zweier Isonitrosoester nur eine der durch dieselben bedingten zwei Carbonylgruppen durch Hydroxylamin substituiert wird, da doch solche Gruppen häufig, obwohl zweifellos vorhanden, durch Hydroxylamin nicht ersetzt werden. Es muss auch erwähnt werden, dass bei der Darstellung des Dinitrosomethylphloroglucins durch Zersetzung des Kalisalzes mitunter statt des gewöhnlichen Productes ein anderes, lediglich durch die Farbe von demselben verschiedenes sich bildet. An Stelle einer gelben, in Nadeln krystallisirenden Substanz scheidet sich eine rothe Masse ab, die, unter dem Mikroskope betrachtet, hauptsächlich rothe, undeutlich krystallinische Aggregate neben einer kleinen Menge der gelben Verbindung enthält. Leider war es nicht möglich, das rothe Nitrosoprodukt rein darzustellen. Beim Um-

¹ Fitz, Berl. Ber., 8, 631.

² Stenhouse, Groves, Ann., 188, 353.

³ l. c.

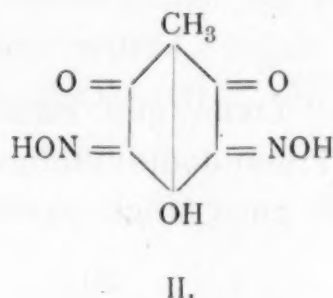
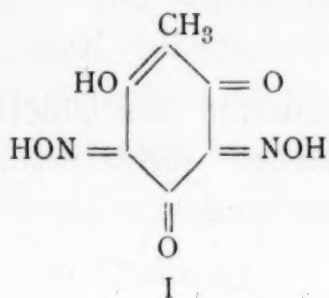
⁴ Goldschmidt, Strauss, Berl. Ber., 20, 1608.

krystallisiren wandelt sich dasselbe nämlich sehr rasch in den gelben Körper um, ja das blosse Erhitzen mit einer zum Lösen ungenügenden Menge Essigäther genügt, um diese Umlagerung in kurzer Zeit herbeizuführen. Versuche, den rothen Nitrosokörper durch Zersetzen des Kaliumsalzes in der Wärme rein zu erhalten, wie dies Henrich¹ bei der Darstellung des isomeren Mononitrosoorcins gelang, führten nicht zum Ziele. Da das rothe Product nicht nur beim Verreiben mit einer kleinen Menge der gelben Nadeln, sondern schon beim langandauernden Verreiben für sich, allerdings nur recht allmähig, in die gelbe Verbindung übergeht, so ist es ziemlich naheliegend, anzunehmen, dass es sich bloss um eine rein physikalische Isomerie handelt. Dies erscheint um so wahrscheinlicher, als der Zersetzungspunkt des rothen Productes zwar um ein Geringes von dem des gelben Nitrosokörpers verschieden ist, sonst aber das chemische Verhalten der beiden Verbindungen ein völlig analoges ist. Die vorher beschriebene Umwandlung des rothen Nitrosokörpers in den gelben durch blosses Verreiben, ohne absichtliches Hinzufügen von gelben Nadeln, ist leicht verständlich, da, wie erwähnt, die rothe Verbindung schon eine kleine Menge der gelben enthält; in reinem Zustande würde sie offenbar diese Erscheinung nicht zeigen. Trotzdem die labile Form (der rothe Körper) durch blosses Verreiben in die stabile (gelbe Verbindung) übergeht, so erscheint doch auch eine chemische Isomerie nicht als völlig ausgeschlossen. Es wäre beispielsweise denkbar, dass die stabile Form, in Übereinstimmung mit der vorher erwähnten Bildung eines Monoxims, ein Mononitrosoisomerisierungsderivat ist, die labile hingegen eine Diisomerisierungsverbindung. Allerdings spricht die Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf das rothe Nitroso-product nicht für diese Annahme, denn auch dieses liefert nur ein Monoxim. Vom Standpunkte der chemischen Isomerie wäre dies dahin zu erklären, dass bei der Oximbildung das rothe Product erst in das stabile gelbe sich umlagert und erst dann mit Hydroxylamin reagiert. Vorläufig muss es dahingestellt bleiben, ob es sich um eine bloss physikalische Isomerie oder

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 142.

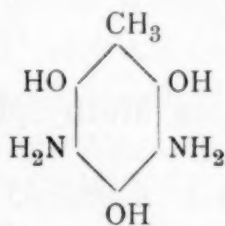
um eine chemische handelt, die mit der von Henrich beobachteten bis zu einem gewissen Grad übereinstimmen würde.

Wenn man das Dinitrosomethylphloroglucin als Diisositrosoverbindung auffasst, so wären für dasselbe immerhin noch zwei Möglichkeiten vorhanden:



Von diesen beiden Formeln ist aber die mit II bezeichnete auf Grund der Versuche von Kostanecki¹ ausgeschlossen, wie dies bei der Besprechung des Nitrosoderivates des Phloroglucinmonomethyläthers² schon genauer auseinandergesetzt wurde. Wird für das Dinitrosomethylphloroglucin auch die Möglichkeit eines Mononitrosoisositrosokörpers in Betracht gezogen, so sind ausser der Formel I noch andere denkbar, auf die jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

Die Reduction dieses Nitrosokörpers liefert das Chlorhydrat des



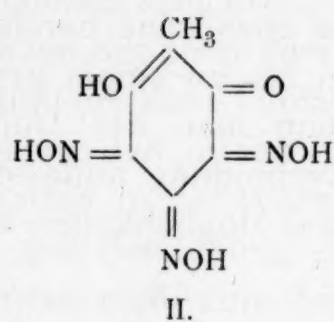
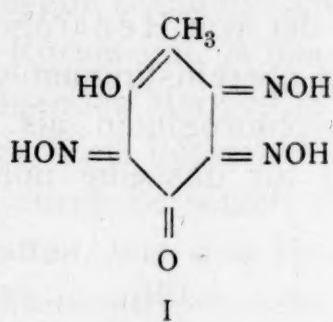
3, 5-Diamido-2, 4, 6-Trioxytoluols,

welches wegen seiner Luftempfindlichkeit sofort acetyliert wurde. Hierbei entstanden zwei Körper, ein normales Pentaacetylderivat und eine zweite Verbindung, deren Constitution noch nicht sicher festgestellt ist.

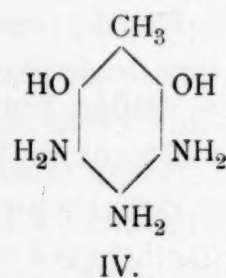
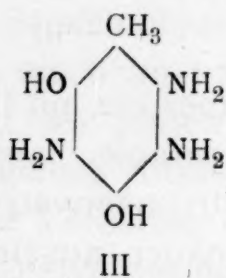
Für das aus dem Dinitrosomethylphloroglucin erhaltene Monoxim sind bei Zugrundelegung der Formel I des Nitrosokörpers zwei Configurationen denkbar:

¹ Berl. Ber., 20, 3133.

² l. c.



Das Oxim gibt nun bei der Reduction das Chlorhydrat eines Triamidodioxytoluols, für welches selbstverständlich ebenfalls zwei Möglichkeiten vorhanden sind:



In beiden Fällen enthält das Triamidoproduct zwei ortho-ständige Amidogruppen. Dementsprechend konnte auch ein Benzilderivat erhalten werden, dessen näheres Studium es gestatten dürfte, zwischen den Formeln III und IV für das Amidoproduct, beziehungsweise zwischen I und II für das Oxim eine Wahl zu treffen.

Nitrosirung des Methylphloroglucins.

Die Lösung von je 15 g Methylphloroglucin in 60 cm^3 Alkohol wird mit 20 g Eisessig angesäuert, hierauf bis $-2^\circ C$. abgekühlt und dann tropfenweise mit 25 g Kaliumnitrit (72procentig), welches in circa 20 cm^3 Wasser gelöst war, versetzt, wobei die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 0° steigen darf. Nach dem Eintragen des Nitrits färbt sich die Masse gelbbraun und scheidet beim Stehen nach einiger Zeit ein prächtig krystallisirtes Product ab, welches das Kalisalz des Dinitrosomethylphloroglucins darstellt. Dasselbe wird, sobald eine weitere Abscheidung nicht mehr zu beobachten ist, was nach etwa sechs Stunden eintritt, von der Lösung abgesaugt. Diese Kaliumverbindung ist am zweckmässigsten aus siedendem Alkohol zu reinigen. Aus der hiebei erhaltenen

gelbrothen Lösung scheiden sich beim Abkühlen prächtig glänzende, dünne, intensiv kupferroth gefärbte Blättchen ab. Dieselben sind in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wenig, leicht aber in der Hitze löslich; sie explodiren beim raschen Erhitzen und zersetzen sich bei circa 110° C. ohne zu schmelzen. Die Kaliumbestimmung, die mit der bei 100° C. getrockneten Substanz vorgenommen wurde, ergab einen Werth, welcher mit der Formel $C_6 \cdot CH_3 \cdot (NO)_2 \cdot (OH)_2 \cdot OK + H_2O$ in guter Übereinstimmung steht.

0.3108 g Substanz gaben 0.1082 g Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
K.....	15.60	15.35

Bei Zugabe von verdünnter Schwefelsäure zur concentrirten wässrigen Lösung der Kaliumverbindung scheidet sich das in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwer lösliche Dinitrosomethylphloroglucin in Form kleiner, hellgelb gefärbter Krystallnadeln ab. Die abgesaugte lufttrockene Substanz wird durch Umkrystallisiren aus Essigäther gereinigt. Man erhält hiebei feine gelbe Nadeln, die von siedendem Wasser und Xylol nur schwer, von Alkohol, Benzol und Essigäther hingegen ziemlich leicht gelöst werden. Beim Erhitzen beginnt diese Verbindung bei 150° sich zu verfärben und zersetzt sich bei $154-155^{\circ}$ C. (uncorr.) ziemlich lebhaft. Das Dinitroso-product enthält ein Molekül Wasser, welches erst bei 100° im Vacuum entweicht. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergibt Werthe, die mit der Formel $C_6 \cdot CH_3(NO)_2(OH)_3 + H_2O$ in bester Übereinstimmung stehen.

I. 0.2777 g Substanz gaben 0.3934 g Kohlensäure und 0.0978 g Wasser.

II. 0.2457 g Substanz gaben 27.2 cm^3 trockenen Stickstoff bei 16.5° C. und 750 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	38.63	—	38.88
H	3.91	—	3.70
N	—	12.94	12.96

Da das Nitrosoproduct beim Verbrennen im offenen Rohre leicht verpufft, so wurde es im geschlossenen Rohre, mit Bleichromat vermischt, den weiteren Analysen unterworfen. Die hiebei erhaltenen Kohlenstoffzahlen stehen mit den für die vorher angegebene Formel berechneten in guter Übereinstimmung. Die Wasserstoffwerthe hingegen sind um etwa 1% niedriger. Das Verbrennungsrohr wurde nämlich, nachdem die mit Bleichromat vermischte Substanz in dasselbe eingefüllt war, evacuirt und etwa 2 Stunden auf 100° erhitzt, um die Feuchtigkeit, die das Bleichromat beim Einfüllen angezogen hatte, zu entfernen. Bei dieser Operation entweicht nun das Krystallwasser, und stehen die bei der nachherigen Verbrennung erhaltenen Wasserstoffzahlen mit den für die 6 Wasserstoffatome, die im eigentlichen Moleküle $C_6CH_3(OH)_3(NO)_2 + H_2O$ enthalten sind, berechneten in guter Übereinstimmung.

- I. 0.2367 g Substanz gaben 0.3346 g Kohlensäure und 0.0615 g Wasser.
 II. 0.2720 g Substanz gaben 0.3863 g Kohlensäure und 0.0730 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet aus
	I	II	$C_6 \cdot CH_3(OH)_3(NO)_2 + H_2O$
C	38.55	38.73	38.88
H	2.88	2.98	für 6H .. 2.77

Auch die directe Wasserbestimmung, die bei 100° im Vacuum vorgenommen wurde, ergab einen mit der Formel $C_6CH_3(OH)_3(NO)_2 + H_2O$ übereinstimmenden Werth.

0.2417 g Substanz gaben 0.0200 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	8.27	8.33

Reduction des Dinitrosomethylphloroglucins.

Die alkoholische Lösung des Nitrosokörpers lässt sich durch Zugabe einer salzsauren Zinnchlorürlösung mit grösster Leichtigkeit reduciren, wobei sich die Flüssigkeit zuerst grün und nach beendeter Reaction hellgelb färbt. Nach dem Ausfällen des Zinns wird ein farbloses Filtrat erhalten, welches, im

Vacuum abdestillirt, das Chlorhydrat des 3,5-Diamido-2,4,6-Trioxytoluols hinterlässt. Da jedoch diese Verbindung sehr zersetzlich ist und daher ohne grosse Verluste nicht gereinigt werden kann, so wird dieselbe sofort der Acetylirung unterworfen. Zu diesem Ende wird das im Vacuum getrocknete Chlorhydrat mit viel Essigsäureanhydrid übergossen und so lange im Wasserbade auf 100° erhitzt, bis Lösung der Masse eingetreten ist. Nach dem Abdestilliren des Anhydrids verbleibt ein bräunlich gefärbter Rückstand, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Derselbe besteht aus zwei Producten, von denen das eine (*a*) in Essigäther ganz unlöslich ist, während das andere (*b*) von diesem Lösungsmittel leicht aufgenommen wird.

Acetylproduct *a*.

Der in Essigäther unlösliche Antheil kann durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Man erhält hiebei die Verbindung in Form kleiner glanzloser Nadeln, die den Schmelzpunkt $217-218^{\circ}$ C. (uncorr.) zeigen. Die Substanz ist in siedendem Wasser löslich, wird dagegen von Benzol und Äther nur in sehr geringer Menge aufgenommen. Die bei der Analyse und Acetylbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz erhaltenen Werthe stimmen mit der Formel $C_6CH_3(O.COCH_3)_3(NH.COCH_3)_2$ vollkommen überein.

- I. 0.2601 g Substanz liefern 0.5132 g Kohlensäure und 0.1198 g Wasser.
- II. 0.2385 g Substanz liefern 14.5 cm^3 trockenen Stickstoff bei 16° C. und 749.5 mm Druck.
- III. 0.2487 g Substanz gaben Essigsäure, welche 32.9 cm^3 zehntelnormaler Kalilauge zur Neutralisation erforderte.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	53.81	—	—	53.68
H	5.11	—	—	5.26
N	—	7.11	—	7.36
COCH ₃	—	—	56.88	56.57

Acetylproduct *b*.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren des mit *b* bezeichneten Theiles aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle lässt sich diese Verbindung leicht reinigen. Dieselbe wird schliesslich in Benzol gelöst, mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt und an einem kühlen Orte längere Zeit stehen gelassen. Das Acetylproduct scheidet sich nun in glänzenden tafelförmigen Krystallen ab, die beim Liegen rasch opak werden. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 114° C. (uncorr.). Nach dem Trocknen bei 100° gibt die Verbindung bei der Analyse nachfolgende Werthe:

- I. 0·2695 g Substanz gaben 0·5606 g Kohlensäure und 0·1285 g Wasser.
 II. 0·3188 g Substanz gaben 16·5 cm³ Stickstoff bei 18° C. und 745·5 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
C	56·73	—
H	5·29	—
N	—	5·86

Während das Acetylproduct *a* auf Grund der Analysen als normales Pentaacetylderivat des 3,5-Diamido-2,4,6-Trioxytoluols aufzufassen ist, ist die Constitution dieser zweiten Verbindung nicht völlig aufgeklärt. Dieselbe könnte möglicherweise ein Heptaacetylproduct sein, aus welchem ein Molekül Wasser ausgetreten ist. Ob und an welcher Stelle diese Wasserabspaltung vor sich geht, muss erst durch weitere Versuche ermittelt werden.

Einwirkung von Hydroxylamin auf das Dinitrosomethylphloroglucin.

Wird das Dinitrosomethylphloroglucin mit Hydroxylaminchlorhydrat und Alkohol erwärmt, analog wie dies Goldschmidt und Strauss beim Dinitrosoresorcin angeben, so bildet sich hierbei ein Monoxim.

10 g des Nitrosoproductes werden mit 10 g Hydroxylaminchlorhydrat (etwas mehr als 2 Moleküle) und etwa 75 cm

Alkohol am Wasserbade gekocht. Hierbei löst sich anfangs das Dinitrosoderivat, bevor es jedoch völlig in Lösung übergegangen ist, beginnt bereits die Abscheidung des Oxims. Nach beiläufig drei Stunden lässt man die Reaktionsmasse erkalten und trennt das abgeschiedene Oxim von den Mutterlaugen. Die Ausbeute an diesem Rohproducte beträgt etwa 80% der theoretisch berechneten Menge. Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Benzol und Essigäther äusserst schwer löslich. Dieselbe kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die so erhaltene gelb gefärbte, krystallinische Masse zersetzt sich beim Erhitzen bei 189—190° C. (uncorr.) und liefert bei der Analyse Zahlen, die mit der Formel $C_6CH_3(NO)_3O_2$ in guter Übereinstimmung stehen.

- I. 0·1432 g Substanz gaben 25·4 cm³ Stickstoff bei 26° C. und 748·5 mm Druck.
 II. 0·2082 g Substanz gaben 37·7 cm³ Stickstoff bei 24° C. und 747 mm Druck.¹

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
N	19·36	19·94	19·71

Da die Möglichkeit vorhanden war, dass dieser Körper trotz der Constanz des Zersetzungspunktes doch nur ein moleculares Gemisch des unveränderten Dinitrosomethylphloroglucins und eines Dioxims sei, so wurde die Masse erst mit Essigäther ausgekocht, um erstere Verbindung, die in demselben leicht löslich ist, zu entfernen. Allein die hierbei erhaltenen Krystalle zeigten einen Zersetzungspunkt von 193—194° C. (uncorr.), also nahezu denselben, wie das Ausgangsmaterial. Die nach dem Auskochen verbleibende Masse wurde systematisch aus Alkohol fractionirt umkrystallisirt. Der Zersetzungspunkt der einzelnen Krystallisationen erwies sich als nahezu identisch. Er variirte zwischen 186 und 191°. Diese kleinen Unterschiede sind leicht erklärlich, da es sich um keinen Schmelzpunkt,

¹ Die Analysen wurden mit Substanz von verschiedener Darstellung vorgenommen.

sondern um einen Zersetzungspunkt handelt, der doch von der Art des Erhitzens, sowie von anderen Zufälligkeiten abhängig ist. Es ist also durch den Versuch zweifellos erwiesen, dass das analysirte Product eine einheitliche Verbindung, ein Monoxim ist, was übrigens auch die Untersuchung des noch zu besprechenden Reductionsproductes zeigt. Versuche, durch längere Einwirkungsdauer, Anwendung eines Überschusses von Hydroxylaminchlorhydrat zu einem Dioxim zu gelangen, blieben vorläufig erfolglos, sollen jedoch fortgesetzt werden.

Reduction des Dinitrosomethylphloroglucinmonoxims.

Diese Operation wurde so ausgeführt, wie es Nietzki und Schmidt¹ bei der Darstellung des benachbarten Tetramidobenzols aus dem Dichinoyltetroxim beschreiben. Das feingepulverte Oxim wird zu einer in concentrirter Salzsäure vertheilten überschüssigen Menge Zinnchlorür hinzugefügt, wobei das Ganze schwach erwärmt wird. Nach vollendeter Lösung und Reduction wird das Chlorhydrat des entstandenen Triamidodioxytoluols durch Alkohol gefällt. Die concentrirte salzsaure Lösung, mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt, scheidet nach kurzer Zeit feine Nadeln des Chlorhydrates ab. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich, werden von mässig concentrirter Salzsäure in der Wärme aufgenommen, in ganz concentrirter Salzsäure, sowie in Alkohol sind sie nahezu unlöslich. Beim Ausfällen des Chlorhydrates aus der Reductionsflüssigkeit darf kein zu grosser Überschuss an Alkohol verwendet werden, da sich sonst an Stelle des salzsauren Salzes eine zinnhaltige, in Wasser unlösliche Verbindung abscheidet. Das Chlorhydrat wird durch Lösen in Wasser und Fällen mit concentrirter Salzsäure gereinigt. Nach öfterem Wiederholen dieser Operation wird es in Form weisser, derber, nadelförmiger Lamellen rein erhalten. Beim Erhitzen derselben bis 350° ist kein Schmelzpunkt zu beobachten, wohl aber tritt starke Verfärbung ein. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Verbindung gab Werthe, die

¹ Berl. Ber., 22, 1648.

mit der Formel $C_6 \cdot CH_3(OH)_2(NH_2)_3 \cdot 2HCl$ in bester Übereinstimmung stehen.

- I. 0·2503 g Substanz gaben 0·3157 g Kohlensäure und 0·1252 g Wasser.
- II. 0·2914 g Substanz gaben 44·3 cm^3 trockenen Stickstoff bei 15·5° C. und 753 mm Druck.
- III. 0·2175 g Substanz gaben 32·5 cm^3 trockenen Stickstoff bei 22° C. und 753 mm Druck.
- IV. 0·2515 g Substanz gaben 0·2970 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet
	I	II	III	IV	
C	34·39	—	—	—	34·71
H	5·55	—	—	—	5·37
N	—	17·90	17·20	—	17·35
Cl	—	—	—	29·26	29·33

Dieses Chlorhydrat wird bei der Reduction des Oxims in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Es ist befähigt, mit Benzil eine Verbindung einzugehen. Das hiebei entstehende Product soll einem näheren Studium unterworfen werden.

Über die Condensation der homologen Phloroglucine mit Salicylaldehyd

von

H. Weidel (†) und F. Wenzel.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1899.)

Obwohl das Phloroglucin mit einer ganz eminenten Condensationsfähigkeit ausgestattet ist, finden wir in der Literatur doch nur sehr wenige Körper beschrieben, welche durch Vereinigung desselben mit Aldehyden unter Wasseraustritt entstanden sind. Der Grund hiefür ist wohl darin zu suchen, dass eine Reindarstellung der Reactionsproducte in der Regel nicht gelingt, weil zu Folge der dreimaligen Condensationsmöglichkeit des Phloroglucins mehrere Körper nebeneinander entstehen, deren Trennung aber wegen mangelnder Krystallisationsfähigkeit nicht durchgeführt werden kann. In der That finden wir ja auch, dass die bisher dargestellten Condensationsproducte des Phloroglucins mit Aldehyden, wenn wir von dem Dioxyacridin von J. Eliasberg und P. Friedländer,¹ welches wohl gut krystallisiren dürfte, absehen, sehr wenig Neigung zur Krystallbildung besitzen, indem C. Etti² sein Phloroglucinvanillein als krystallinisch und sehr zersetzlich beschreibt, während B. Welbel und S. Zeisel³ aus Phloroglucin und Furfurol dunkelgefärbte unlösliche Verbindungen erhielten und Councler⁴ von den Condensationsproducten aus Phloroglucin mit Form-, Acet-, Propion- und Isobutyraldehyd und weiters mit Glucose keines krystallinisch erhalten konnte. Auch uns

¹ Berl. Ber., 25, 1758.

² Monatshefte für Chemie, 3, 640.

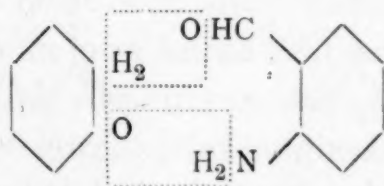
³ Monatshefte für Chemie, 16, 283.

⁴ Berl. Ber., 29, R. 990.

gelang es bisher trotz vielfacher Versuche nicht, aus Phloroglucin und Salicylaldehyd analysenreine krystallisierte Producte zu erhalten, da im günstigsten Falle die etwa schon gebildeten Krystallkörnchen von harzigen Substanzen durchsetzt waren und bei dem Versuche einer Reinigung vollständig verharzten. Besser gestaltete sich die Sache bei den Homologen. Schon das Methylphloroglucin lieferte bei der Condensation, welche in Eisessiglösung durch concentrirte Salzsäure herbeigeführt wurde, feine Krystallnadelchen, die sich als das Chlorhydrat des Condensationsproductes erwiesen. Aus diesem konnte auch die salzsäurefreie Verbindung krystallisirt erhalten werden, während das Acetylproduct stets amorph blieb. Vom Dimethylphloroglucin ausgehend, konnten wir dagegen durchwegs prächtig krystallisierte Substanzen gewinnen. Das Trimethylphloroglucin endlich geht eine Condensation überhaupt nicht mehr ein.

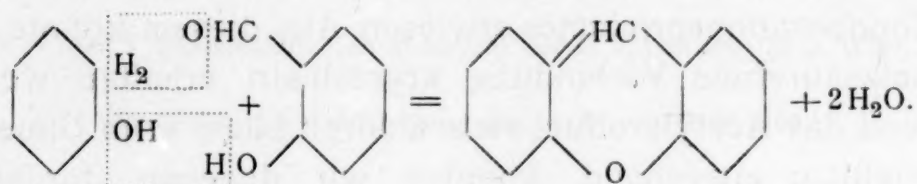
Was nun die Art der Verkettung der beiden Componenten betrifft, so kann diese bei der zweifachen Natur der Phloroglucine in verschiedener Weise erfolgen, je nachdem das Phloroglucin als Phenol oder als Keton reagirt. Ob das Phloroglucin mit Aldehyden normale Phenolcondensation eingehen kann in der Art, dass der Aldehydsauerstoff mit zwei Kernwasserstoffen aus zwei Phloroglucinmolekülen austritt, erscheint in der vorliegenden Literatur nicht mit Sicherheit bewiesen; immerhin entsteht das Phloroglucinvanillein aus einem Molekül Vanillin und zwei Molekülen Phloroglucin unter Austritt von einem Molekül Wasser, und Etti nimmt daher auch an, dass die Bildung desselben in dem oben angegebenen Sinne erfolgt.

Während also das Phloroglucin mit dem Vanillin in der Enolform die Condensation erleidet, reagirt es mit dem *o*-Amidobenzaldehyd nach den Untersuchungen von J. Eliasberg und P. Friedländer in der Ketonform



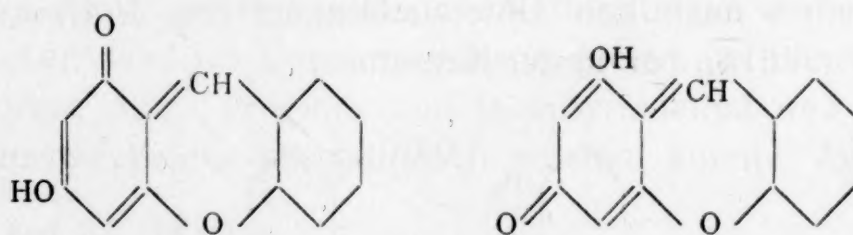
indem es das Dioxyacridin liefert.

In den von uns durchgeführten Reactionen scheint nun der interessante Fall vorzuliegen, dass ein Phloroglucinmolekül gleichzeitig in der Hydroxyl- und in der Ketonform in die Condensation eingeht, indem nach unseren Versuchen ein Molekül eines Phloroglucins mit einem Molekül Salicylaldehyd unter Austritt von zwei Molekülen Wasser reagiert, was eben nur in dem Sinne vor sich gehen kann, wie die angefügte Formel es ausdrückt.



Bei einem derartigen Verlaufe der Reaction theiligt sich ein Phloroglucinsauerstoff an der Condensation selbst, ein zweiter muss entsprechend der primär entstandenen Methylen-Gruppe in einem Carbonyl sich vorfinden, während für den dritten Sauerstoff die Bindungsform direct nicht gegeben ist. Aus der Existenz eines Acetylderivates, welches unter Regenerierung des Stammkörpers den Essigsäurerest leicht abspaltet, ergibt sich jedoch, dass dieses dritte Sauerstoffatom mit Wasserstoff zu Hydroxyl verbunden ist.

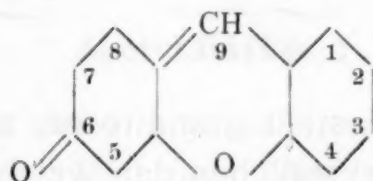
Offen bleibt dann nur noch die Frage, in welcher Stellung sich die Carbonylgruppe befindet. Da wir die Wanderung des Wasserstoffes an die in die Condensation eingehende Methin-Gruppe aus dem orthoständigen Hydroxyle oder unter gleichzeitiger Verschiebung einer Doppelbindung aus dem para-ständigen annehmen können, sind für unsere Condensations-producte folgende zwei Configurationen möglich:



Von diesen beiden Formeln hat jedoch die letztere eine bei weitem grössere Wahrscheinlichkeit für sich, indem der

Farbstoffcharakter unserer Körper auf das Vorhandensein einer parachinoiden Bindung hinweist.

Wir sind also durch Condensation der Phloroglucine mit Salicylaldehyd zu Körpern gelangt, welche stellungsisomer sind mit den von R. Möhlau und P. Koch¹ durch Condensation von einem Molekül Formaldehyd mit zwei Molekülen Resorcin und nachheriger Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure erhaltenen Verbindungen und welche nach dem Vorschlage der genannten Forscher als homologe Formaldehydoxyfluorone zu bezeichnen wären. Wir wollen in dem experimentellen Theile der Arbeit jedoch die einfachere und entsprechendere Bezeichnungsweise wählen, welche Richter in seinem Lexikon der Kohlenstoffverbindungen eingeführt hat, indem er den Kern



als Fluoron bezeichnet.

Nachdem zur Zeit des Ablebens des einen der beiden Verfasser weitere Beweise für die Richtigkeit der Auffassung unserer Condensationsproducte als Fluoronderivate nicht vorlagen und die eingehenden Untersuchungen über die Constitution der Körper längere Zeit in Anspruch nehmen werden, wurde zur Publication des vorliegenden Materiales geschritten.

Experimenteller Theil.

I. Condensation des Dimethylphloroglucins mit Salicylaldehyd.

Versetzt man eine Lösung von 10 g Dimethylphloroglucin und 8 g Salicylaldehyd in 50 cm^3 Eisessig mit 20 cm^3 concentrirter Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich tief roth. Erwärmt man nun kurze Zeit am Drahtnetz, so tritt alsbald die Abscheidung von kurzen kräftigen Krystallnadelchen ein, welche rasch fortschreitet, bis schliesslich die ganze Masse

¹ Berl. Ber., 27 2887.

erstarrt ist. Nach 12 Stunden werden die Krystalle von den Laugen durch Absaugen getrennt und durch Waschen mit concentrirter Salzsäure von der anhaftenden Essigsäure befreit. Es hinterblieb so in einer Ausbeute von 90—96% der Theorie das Chlorhydrat eines Condensationsproductes von einem Moleküle Dimethylphloroglucin mit einem Moleküle Salicylaldehyd unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser, wie die ausgeführte Analyse der über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz zeigt.

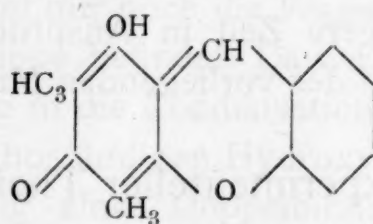
0.2032 g Substanz lieferten 0.1033 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3 + HCl$
Cl	12.55	12.84

Die Verbindung stellt granatrothe, metallisch glänzende, pyramidenförmige Kryställchen dar, welche beim Erhitzen sich zersetzen, ohne zu schmelzen. Wäscht man die Krystalle mit Wasser aus, so geben sie alle Salzsäure ab, indem sie in ein ziegelrothes Pulver zerfallen und so in das

5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluoron



übergehen. Nach dem vollständigen Entfernen der Salzsäure wäscht man die Substanz mit Alkohol und trocknet sie schliesslich im Vacuum. Sie ist in Wasser ganz unlöslich, sehr schwer löslich in Äthylalkohol, Äther, Essigäther, Aceton, Benzol und Xylol, leichter in heissem Methylalkohol und in heisser Essigsäure. Während jedoch der Eisessig die Verbindung in dunkelrothen, fast undurchsichtigen, kurzen Prismen abscheidet und bei lang andauernder Einwirkung dieselbe verharzt, liefert sie der Methylalkohol in Form von feurigrothen, seidenglänzenden, dünnen Nadeln, deren Reinheit die Verbrennung erweist.

- I. 0·2144 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0·5902 g Kohlensäure und 0·1000 g Wasser.
 II. 0·2191 g der im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 0·6090 g Kohlensäure und 0·1013 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{15}H_{12}O_3$
C	75·08	75·13	75·00
H	5·18	5·14	5·00

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 275° C. (uncorr.).

Acetylderivat.

Die Gewinnung eines krystallisirten Acetylderivates bot viele Schwierigkeiten. Die nach den verschiedensten Verfahrungsweisen dargestellten Producte schieden sich aus den Lösungen stets in amorpher Form ab. Endlich führte folgender Weg zum Ziele.

100 g Essigsäureanhydrid werden unter Zugabe von 1 g geschmolzenem Natriumacetat zum Kochen erhitzt und nun 5 g des fein zerriebenen Condensationsproductes eingetragen, welches sich rasch mit dunkelrother Farbe löst. Nach kurzem Kochen tritt Aufhellung der Flüssigkeit ein, und in diesem Momente giesst man in Wasser. Das Acetylproduct scheidet sich, nach diesem Verfahren dargestellt, krystallinisch aus und kann nunmehr durch Umkrystallisiren aus Essigäther in prachtvollen, goldgelben, glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln von 1—2 cm Länge erhalten werden, welche bei 208—210° C. (uncorr.) scharf schmelzen.

Die nach der Methode des Einen von uns ausgeführte Acetylbestimmung zeigt, dass durch die Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine Acetylgruppe eingetreten ist.

0·2178 g Substanz verbrauchten nach dem Verseifen 7·5 cm³ $\frac{n}{10}$ Kalilauge, entsprechend 0·0322 g Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3(OC_2H_3)$
$OC_2H_3 \dots$	14·81	15·24

Während durch die Bildung dieses Acetylderivates das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe bewiesen ist, entsteht ganz analog wie bei den Phloroglucinen selbst durch

Einwirkung von Kali und Jodmethyl

ein Pseudoäther, aus welchem Jodwasserstoffsäure die eingetretene Methylgruppe nicht mehr abzuspalten vermag.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 2 g Dimethyloxyfluoron mit 20 cm^3 Methylalkohol, in welchem 0·4 g Natrium vorher gelöst waren, und mit 5 g Jodmethyl 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit hatte die alkalische Reaction der Flüssigkeit aufgehört. Es wurde also der Alkohol und das überschüssige Jodmethyl abdestillirt, der Rückstand mit Wasser übergossen und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess nach dem Abdestilliren die Substanz in krystallinischen Krusten, welche in Methylalkohol sehr leicht, in Äther und Essigäther etwas weniger leicht löslich waren. Aus verdünntem Methylalkohol konnte der Körper in orangegelben, mit einander verwachsenen, kurzen Nadeln von mattem Aussehen erhalten werden und zeigte den Schmelzpunkt von 132 bis 133° C.

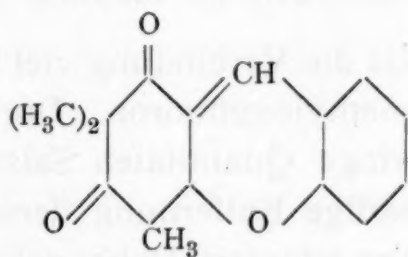
Eine mit dieser Substanz ausgeführte Methoxylbestimmung ergab ein vollkommen negatives Resultat; dagegen lieferte die Verbrennung Werthe, welche mit den für ein Monomethylderivat berechneten in sehr guter Übereinstimmung stehen.

0·2050 g Substanz (vacuumtrocken) gaben 0·5673 g Kohlensäure und 0·1047 g Wsser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3(CH_3)$
C	75·47	75·59
H	5·67	5·51

Die Schlüsse, welche sich aus diesen Analysenresultaten für die Stellung des Methyls im Moleküle ziehen lassen, decken sich vollständig mit den Erwartungen, die sich aus der Constitution des Dimethylfluorons für den Verlauf der ausgeführten Reaction ableiten liessen. Der Wasserstoff des einzigen vorhandenen Hydroxyles war bei der Einwirkung von Jodmethyl in der alkalischen Lösung an das benachbarte Kohlenstoffatom gewandert unter Lösung der Doppelbindung, und wurde hier durch Methyl ersetzt, so dass sich für die Constitution des Methylderivates die Formel



ergibt.

Die versuchte Einwirkung von Alkohol und Salzsäure auf das Dimethylfluoron zum Zwecke der Gewinnung eines echten Äthers blieb ohne Erfolg.

II. Condensation des Methylphloroglucins mit Salicylaldehyd.

Unter den gleichen Bedingungen, wie sie für das Dimethylphloroglucin genau angegeben sind, vereinigt sich auch das Methylphloroglucin mit Salicylaldehyd und Salzsäure und liefert dabei

Chlorwasserstoff-Methyloxyfluoron

in guter Ausbeute und in vollständiger Reinheit. Dasselbe ist dem entsprechenden Dimethylderivate vollkommen ähnlich; nur die Farbe erscheint um eine Nuance heller, möglicherweise weil die Krystallnadelchen viel dünner sind.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

- I. 0.2365 g der im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0.5519 g Kohlensäure und 0.0912 g Wasser.

- II. 0·2049 g Substanz lieferten 0·1104 g Chlorsilber entsprechend 0·0273 g Chlor.
 III. 0·2408 g Substanz lieferten 0·1302 g Chlorsilber, entsprechend 0·0321 g Chlor.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3HCl$
	I	II	III	
C	63·65	—	—	64·00
H	4·29	—	—	4·19
Cl	—	13·31	13·35	13·52

Gegen Wasser ist die Verbindung viel beständiger als das Chlorwasserstoff-Dimethyloxyfluoron. Durch kaltes Wasser lassen sich nur geringe Quantitäten Salzsäure auswaschen, während die vollständige Entfernung derselben wiederholtes Auskochen mit Wasser erfordert. Dabei gehen die granatrothen Kryställchen in ein braunes Pulver über, welches das

Methyl-8-Oxyfluoron

selbst darstellt. Dieses ist in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln äusserst schwer löslich und wird nur von Methylalkohol in der Siedehitze in etwas grösserer Menge aufgenommen. Beim Verdunsten dieses Lösungsmittels scheidet es sich in ockerfarbigen mikroskopischen Nadelchen ab. Diese Substanz wurde analysirt und ergab:

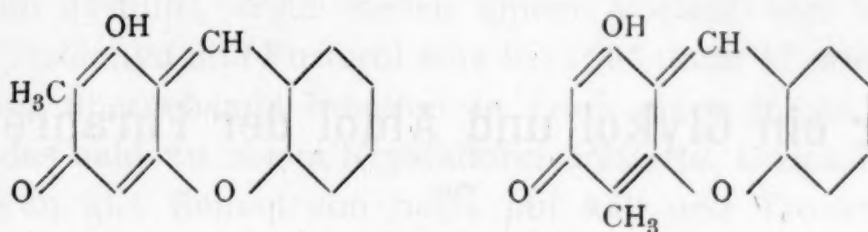
- I. 0·2138 g Substanz lieferten 0·5818 g Kohlensäure und 0·0868 g Wasser.
 II. 0·2015 g Substanz lieferten 0·5480 g Kohlensäure und 0·0837 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$
	I	II	
C	74·15	74·19	74·33
H	4·51	4·61	4·42

Beim Erhitzen tritt über 220° Zersetzung ein.

Für die Stellung der Methylgruppe sind zwei Orte möglich, so dass sich für das Methoxyfluoron zwei Formeln



ergeben, zwischen denen bisher eine Entscheidung nicht getroffen werden konnte, da die Herstellung krystallisirter Derivate nicht gelang; doch werden die Untersuchungen fortgesetzt werden.

Über ein Glykol und Aldol der Furanreihe

von

Gustav Lindauer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1899.)

G. Schmidt berichtete in den Berliner Berichten über Condensationsversuche zwischen Furfurol und Acetaldehyd¹ einerseits und Furfurol und Propionaldehyd² anderseits. Mit dem Isobutyraldehyd lagen bisher keine Versuche vor. Ich unternahm es daher, auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben, die Einwirkung genannten Aldehyds auf Furfurol zu studiren.

Schmidt verwendete bei seinen Versuchen nur 10% Natronlauge als condensirendes Agens und erhielt dabei ungesättigte Aldehyde (Furfuracrolein, beziehungsweise Furfurcrotonaldehyd). Ich führte nachstehende Versuche mit Rücksicht auf die im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen einerseits mit alkoholischem Kali, anderseits mit Pottaschelösung aus.

Einwirkung von alkoholischem Kali.

Furfurol und acetonfreier Isobutyraldehyd wurden im molecularen Verhältnisse von 1:2 gemischt, und die auf ein Molekül Isobuttersäure berechnete Menge alkoholisches Kali in 8%-Lösung allmählig zugesetzt, wobei sich das Gemisch auf 60—70° erwärmte. Nach 24stündigem Stehen war der Aldehydgeruch verschwunden, es wurde CO_2 eingeleitet, vom K_2CO_3

¹ Bd. 13, 2342.

² Bd. 14, 574.

abfiltrirt, der Alkohol im Wasserbade abdestillirt und nach Zusatz von Wasser ausgeäthert. Der ätherische Extract, im Vacuum destillirt, ergab neben einem Vorlauf von Wasser, Isobutyraldehyd und Furfurol eine bei 159° unter 17 mm Druck constant übergehende Fraction in Form eines gelben dicken Öles, das bald zu einem Krystallbrei erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Benzol von heiss auf kalt und Trocknen im Vacuum über H_2SO_4 wurde ein weisser, geschmack- und geruchloser Körper vom scharfen Schmelzpunkt 64° erhalten. Die Ausbeute betrug circa 60%, und wurde der Rest des Aldehydgemisches in secundärer Reaction aufgebraucht. Namentlich bildete sich Furfurcarbinol und Brenzschleimsäure, und gab das Furfurcarbinol in Folge seiner verharzenden Eigenschaft Anlass zu nicht geringer Schmierbildung.

Der Körper ist hygroskopisch, in Wasser, in den gewöhnlichen organischen Solventien löslich, mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und siedet bei Atmosphärendruck unzersetzt bei 257° (corr.).

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0.1891 g der Substanz gaben 0.1387 g H_2O und 0.4403 g CO_2 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$
C	63.50	63.53
H	8.15	8.23

Eine kryoskopische Molecularbestimmung nach Raoult (Lösungsmittel Benzol, Schmelzpunkt 4.56 , Constante $=39$ [K]) ergab bei Anwendung von 15.506 Lösungsmittel (L), 0.2699 Substanz (S) eine Depression von 0.38 (D). Daraus ergibt sich für

$$M = \frac{100 SK}{DL}$$

als Moleculargewicht 178.6 (berechnet 170).

Der Körper erwies sich somit als nach der Formel $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ zusammengesetzt; da ein O-Atom dem Furanring angehört, so war es vor Allem nöthig, die Stellung der übrigen zwei O-Atome zu bestimmen.

Acetylierung.

5 g der Substanz wurden mit der dreifachen Menge frisch destillirten Essigsäureanhydrid durch zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt, hierauf in Wasser gegossen, wobei sich ein schweres Öl ausschied. Die Flüssigkeit wurde mit Na_2CO_3 neutralisirt und ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers erhielt ich bei $176-177^\circ$ unter 42 mm Druck eine farblose Fraction, die nicht erstarrte.

0.1732 g ergaben 0.1115 g H_2O und 0.3893 g CO_2 oder:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$
C	61.33	61.41
H	7.15	7.08

Die Einführung von zwei Acetylgruppen charakterisirt vorliegenden Körper als ein Glykol, und war somit eine weitere Aufklärung seiner Constitution von einer Oxydation zu erwarten.

Oxydation.

Die Oxydationsversuche wurden sowohl in neutraler, als auch in saurer Lösung mit KMnO_4 angestellt, und in beiden Fällen nicht besonders abweichende Resultate beobachtet. Für die Oxydation in neutraler Lösung wurde der Körper in 2 l Wasser aufgelöst, und die auf zwei O-Atome berechnete Menge KMnO_4 in 0.8%-Lösung tropfenweise unter Rühren zugesetzt und vom Braunstein abfiltrirt. Das klare und neutral reagirende Filtrat wurde eingeeengt. Die ersten Antheile des übergehenden Destillates zeigten gewürzartigen Geruch, doch entzog sich der Körper wegen seiner geringen Menge einer weiteren Charakterisirung. Durch Ausäthern der eingeeengten Flüssigkeit wurde das unangegriffene Glykol zurückgewonnen. Die mit H_2SO_4 angesäuerte Flüssigkeit — dabei zeigte sich CO_2 -Entwicklung — abermals ausgeäthert, lieferte nach Abdunsten des Äthers einen Rückstand, der stark nach flüchtigen Säuren roch. Da diese durch Stehen im Vacuum über Kali nicht

abdunsteten, so wurde eine Trennung durch Destillation mit Wasserdampf versucht. Das stark sauer reagirende Destillat, durch Ag_2CO_3 in Salz übergeführt und filtrirt, wurde in drei Fractionen krystallisirt.

Beim Abglühen der ersten Fraction hinterliessen 0.1632 g des Salzes 0.1032 g Ag und 0.1425 g der dritten Fraction 0.0919 g Ag oder:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $\text{Ag} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$
1. Fraction Ag.....	63.23	64.67
3. " Ag.....	64.50	

Der Rückstand bei der Destillation wurde mit Äther extrahirt, und nach Abdunsten desselben krystallisirte ein Theil in dreiseitigen Prismen aus. Die mit Alkohol gereinigten und über H_2SO_4 auf Thonplatten getrockneten Krystalle zeigten stark saure Reaction und lieferten in Wasser unlösliche Ag- und Ba-Salze, sowie ein in Alkohol unlösliches HN_4 -Salz. Bei einer Schmelzpunktbestimmung fand bei circa 188° Zersetzung unter Aufschäumen statt. Ähnlich verpuffend verhielt sich beim Abglühen das gegen Licht beständige Salz. Da bei wiederholten Versuchen nicht immer Krystallisation eintrat, so wurde folgendes Verfahren zur Reinigung der Oxysäure eingeschlagen: Die zähe Flüssigkeit wurde in hochprocentigem Alkohol gelöst, mit NH_3 conc. versetzt, der Niederschlag abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen, hierauf in H_2O gelöst und mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ gefällt.

0.2665 g des im Toluolbade bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes gaben 0.1322 g BaSO_4 oder:

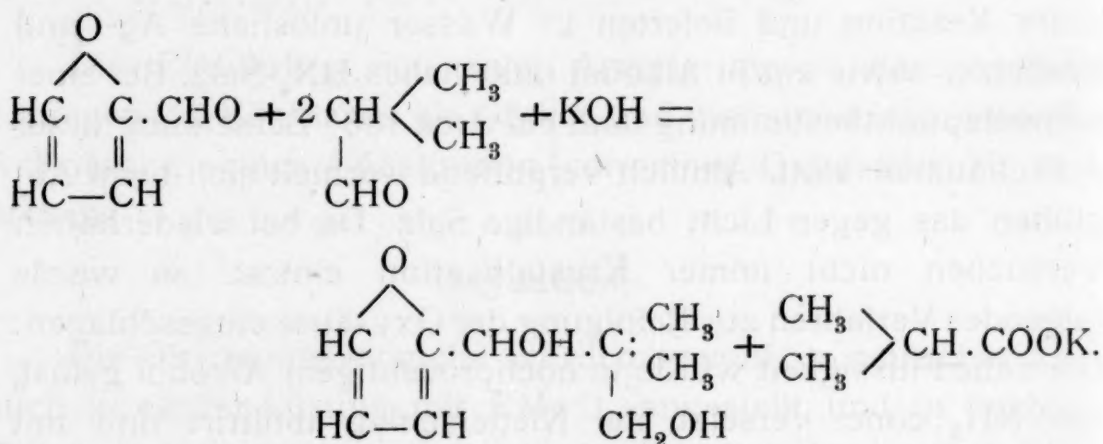
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4)_2\text{Ba}$
Ba	27.18	27.23

Die geringen Ausbeuten bei der Oxydation erlaubten nicht eine Isolirung der reinen Oxysäure in grösserer Menge. Bei der Oxydation konnte die Entstehung des Furfurisopropylketons erwartet werden, und zwar durch Oxydation der Oxysäure zur Ketosäure und Abspaltung von CO_2 . In der That

stimmte obiger gewürzhafter Geruch mit synthetisch dargestelltem Keton — durch Glühen von isobuttersaurem und brenzschleimsaurem Ba — auffallend überein. Neben dieser Reaction dürfte die Oxysäure durch das überschüssige Oxydationsmittel noch in der Weise verändert worden sein, dass der gegen KMnO_4 überaus wenig resistente Furanring angegriffen wurde, und der Rest weiter oxydirt. Darauf weist das Auftreten von CO_2 und von Essigsäure in erheblicher Menge hin. Der für Essigsäure etwas zu niedrige Ag-Gehalt der ersten Fraction lässt auch auf das Vorhandensein einer höheren Säure schliessen, höchst wahrscheinlich der Isobuttersäure.

Vorstehende Resultate erlauben den Schluss, dass auch hier eine Condensation der beiden Aldehyde im Sinne Lieben's stattgefunden hat, welcher Process in folgender Gleichung seinen ungezwungenen Ausdruck findet:



Der durch alkoholisches Kali entstandene Körper ist somit ein primär-secundäres β -Glykol, und zwar Propan-1,3-Diol (3-Furfur-2-Dimethyl).

Einwirkung von Pottaschelösung.

Isobutyraldehyd und frisch destillirtes Furfurol wurden im molecularen Verhältniss mit einem gleichen Volum kalt gesättigter Pottaschelösung in einer gut schliessenden Flasche tüchtig geschüttelt. Nach mehreren Stunden trat merkliche Erwärmung ein, wobei sich das Volumen des Aldehydgemisches verringerte und das ursprünglich dünnflüssige Gemisch in eine dottergelbe dicke Masse überging. Der ganze Process ist nach etwa 20 Stunden vollendet. Das dicke Öl wurde in

Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers blieb ein dickes klares Öl zurück von bräunlicher Färbung; nach mehrmonatlichem Stehen erstarrte es zu einer dunkel gefärbten, harten Masse. Bei einer Destillation des Öles im Vacuum bei 20 *mm* ergab sich bei einer Temperatur von 80—90° stossweise Zersetzung. Beim Durchfractioniren des Destillates wurden zwei Fractionen erhalten, die sich als Isobutyraldehyd und Furfurol erwiesen. Der Körper hatte sich somit glatt in seine beiden Componenten zerlegt. Ein neuerlicher Versuch mit der Quecksilberluftpumpe ergab selbst bei einem Drucke von 2 *mm* dasselbe Resultat. Da auch weitere Versuche zur Reinigung des flüssigen, wie erstarrten Productes fehlschlügen, so wurden nachstehende Versuche mit dem Rohproducte angestellt, wobei sich, wie zu erwarten war, ein Zusammenhang mit dem vorhergehend beschriebenen Glykol ergab.

Reductionsversuch.

Eine Lösung von 20 g des dicken Öles in 200 *cm*³ 50 procentigen Alkohols wurden portionenweise mit der auf 3H₂ berechneten Menge Aluminiumamalgam — erhalten durch Schütteln von Quecksilber, starker Kalilauge und Aluminiumblechstreifen und Abspülen mit Wasser — zusammengebracht, und von Zeit zu Zeit die Thonerde abgesaugt. Nach acht Tagen war alles Amalgam verschwunden. Die klare Flüssigkeit, im Vacuum vom Alkohol befreit, mit Äther extrahirt, und der Rückstand nach Abdunsten desselben im evacuirten Raum destillirt, lieferte nach einem geringen Vorlauf bei 155—158° unter 20 *mm* Druck eine Fraction, die bald erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurden weissglänzende Schuppen erhalten vom F. P. 63—64°.

0·1933 g im getrockneten Zustand gaben 0·4497 g CO₂ und 0·1427 g H₂O oder:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf C ₉ H ₁₄ O ₃
C	63·47	63·53
H	8·20	8·24

Obige Zahlen, welche auf den durch alkoholisches Kali entstandenen Körper hinweisen, lassen den mittels Pottaschelösung condensirten als Aldol desselben erscheinen, und wurden weitere Versuche zur Bestätigung dieser Ansicht angestellt.

Oxym- und Phenylhydrazinversuch.

Zum Nachweise der Carbonylgruppe wurde die Darstellung eines Oxims versucht, doch scheiterte die Durchführung an der leichten Zersetzbarkeit des Aldoles.

5 g des frisch bereiteten Öles wurden in 70procentigem Alkohol gelöst, und das auf eine Carbonylgruppe berechnete Hydroxylamin zugesetzt. Letzteres wurde aus dem Chlorhydrat mittelst Na_2CO_3 dargestellt und ein Überschuss von Soda vermieden, da der Körper gegen Alkalien bei höherer Temperatur empfindlich ist. Diese Lösung wurde nun im Wasserbad auf etwa 50° erwärmt, und zwar durch mehrere Stunden. Nach dem Abdampfen des Alkohols im Vacuum und Ausäthern wurde im luftleeren Raume destillirt. Dabei zeigten sich zwei Hauptfractionen bei 26 mm, die nach ihren Siedepunkten Isobutyr-, beziehungsweise Furfuraldoxim waren.¹ Der Körper hatte sich in seine beiden Componenten, Isobutyraldehyd und Furfurol, zerlegt, und bildeten sich sodann die Oxime der beiden Aldehyde.

Da die Zersetzung des Aldoles durch das mehrstündige Erhitzen bewirkt worden sein konnte, so wurde der gleiche Ansatz bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage stehen gelassen. Die Bildung des Oxims trat ebenfalls nicht ein. Eine Fractionirung lieferte ein gleiches Resultat.

Der Phenylhydrazinversuch wurde folgendermassen angestellt:

5 g frische Substanz in 95 procentiger alkoholischer Lösung wurden mit der berechneten Menge frisch destillirten Phenylhydrazins versetzt. Nach dreistündigem Erwärmen auf $40-50^\circ$ und Abdunsten im Vacuum über Schwefelsäure hinterblieb eine dunkel gefärbte Schmiere, welche weder mit Thierkohle

¹ cf. Beilstein's Handbuch. Siedepunkt des Isobutyraldoxims 139° , des Furfuraldoxims $201-208^\circ$.

entfärbt werden konnte, noch durch Lösungsversuche rein zu erhalten war, eine Erscheinung, wie sie bei Versuchen mit Phenylhydrazin des öfteren beobachtet wurde.

Ebenso resultatlos verliefen die mannigfach abgeänderten Oxydationsversuche des vorliegenden Aldols. Neben CO_2 und einer grösseren Menge von flüchtigen Säuren, die als Isobutter- und Essigsäure bestimmt wurden, dürfte in sehr geringer Menge die gegen Oxydationsmittel empfindliche Oxysäure entstanden sein, die sich aber einer Isolirung entzog.

Doch dürfte der Reduktionsversuch, der den mit alkoholischem Kali erhaltenen Körper in reichlicher Menge liefert, sowie die ähnlich verlaufenden Oxydationsversuche die Auffassung des mit Pottasche erhaltenen Körpers als Aldehyd des mit alkoholischem Kali erhaltenen genügend stützen. Die Aldolnatur äusserte sich auch darin, dass das dicke Öl sich leicht polymerisirte, was aus dem Festwerden desselben folgt, wie auch aus dem Umstande, dass altes Aldol nur sehr geringe Mengen Glykol lieferte, während frisch bereitetes dasselbe in reichlicher Ausbeute ergab. Danach scheint das alte Aldol ein Polymeres zu sein und von nascirendem Wasserstoff nur schwer angegriffen zu werden.

Für die Unterstützung und das lebhafte Interesse seitens meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Hofrathes Dr. Lieben, fühle ich mich verpflichtet, an dieser Stelle meinen tief gefühlten Dank auszusprechen.

Die Moleculargrösse der Aldole

(I. Mittheilung)

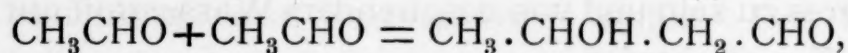
von

Dr. Leopold Kohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. November 1899.)

Im Jahre 1872 lehrte Wurtz einen der einfachsten Condensationsprocesse kennen, indem er zwei Moleküle Acetaldehyd zu dem Aldehyd der β -Oxybuttersäure verkettete:



einen Körper, den er »Aldol« nannte.

Der so erhaltene Körper blieb jahrzehntlang der einzige Repräsentant einer hochinteressanten Körperclasse.

Erst in den letzten Jahren wurden im hiesigen Laboratorium Homologe des Aldols, darunter auch solche, die aus zwei verschiedenen Aldehyden hervorgehen und die man Mischaldole nennen könnte, dargestellt.

Durch die Auffindung dieser höheren Glieder war die Möglichkeit geboten, die neuausgebaute Körperclasse systematisch zu studiren. Dieses Studium erweckte nicht nur nach der reactiven Seite Interesse; auch sonst zeigen diese Körper ein zu näherer Untersuchung einladendes Verhalten.

So berichtet Wurtz, dass das frisch dargestellte, destillirte Aldol, eine nicht eben leicht bewegliche Flüssigkeit, manchmal sofort, manchmal erst nach einiger Zeit unter mehr oder minder lebhafter Erwärmung in ein ungemein zähes Öl übergehe. Manchmal wieder erstarrt das Acetaldol zu schönen Krystallen

eines festen weissen Körpers, der gänzlich vom Aldol verschieden zu sein scheint und den Wurtz — wahrscheinlich um eine vermuthete Analogie mit dem Paraldehyd zu betonen — »Paraldol« nannte. Beim Destilliren im Vacuum gehen beide Körper, das zähe Aldol, wie das krystallisirte Paraldol, wieder in gewöhnliches Aldol über, von gleichen Eigenschaften wie das frisch aus Aldehyd erhaltene und von gleicher Selbstveränderlichkeit.

Ganz analoge Beobachtungen konnten auch bei den neu dargestellten höheren Homologen des Wurtz'schen Aldols gemacht und constatirt werden, dass dieser Übergang der Aldole von einer leichter beweglichen in eine zähe, unbewegliche Form als ganz allgemeine Eigenschaft anzuerkennen sei. In einigen Fällen (Isobutyraldol von Brauchbar, Aldol aus Form- und Isobutyraldehyd von Wessely, Aldol aus Glyoxal und Isobutyraldehyd von Siebner-Hornbostel) konnten krystallisirte Modificationen erhalten werden.

Die näheren Angaben über diese Aldole sind in den von den Autoren in diesen Heften veröffentlichten Mittheilungen zu finden. Nur soviel möge als allen diesen Körpern gemeinsam und für das Folgende von Wichtigkeit hervorgehoben werden:

Die durch Vacuumdestillation erhaltenen, verhältnissmässig leicht beweglichen Aldole gehen durch Stehen in längerer oder kürzerer Zeit in zähe, fast unbewegliche Körper über. Chemisch sind die zähen Formen identisch mit den dünnflüssigen. Sie zeigen das gleiche Verhalten gegenüber Reagentien und geben die gleichen Derivate. Durch Destillation im Vacuum gehen die dicken Modificationen wieder in die beweglichen über, die sich dann wieder verdicken. Überhaupt zeigen die dünnen und zähen Formen das gleiche Verhalten beim Erhitzen: alle Aldole sind gegen Temperaturerhöhung höchst empfindlich. Unter gewöhnlichem Druck erhitzt, erleiden alle schon gegen 100° totale Zersetzung, und zwar entweder unter Spaltung der Kohlenstoffkette in die componirenden Aldehyde oder unter Wasseraustritt in die Homologen des Akroleïns. Die gleiche Zersetzung erleiden sie auch — wenigstens grossentheils — bei der Destillation im Vacuum, sofern dieselbe nicht mit einem sehr reinen Producte und mit grosser Sorgfalt bei möglichst

stark vermindertem Druck ausgeführt wird. Werden alle Vorsichtsmassregeln getroffen, so gelingt es, die Aldole unzersetzt zu destilliren, wobei, wie erwähnt, zähe und bewegliche Modificationen den gleichen Siedepunkt zeigen und stets die dünnflüssige Form resultirt.

Es liegt nahe, den Übergang der Aldole von der leichter beweglichen in die zähe Form als eine »Polymerisation« zu erklären, und es mag wohl schon gelegentlich die Ansicht geäussert worden sein, dass das zähe Acetaldo ein »polymeres Aldol« vorstelle. Doch ist meines Wissens ein exacter Beweis hiefür nicht erbracht worden. Nur von dem Paraldo hat Magnanini¹ eine Molekelgewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode ausgeführt und in Eisessig als Lösungsmittel in drei Versuchen die Zahlen 171, 174, 176 erhalten, die dem verdoppelten Aldolmolekül entsprechen.

Durch die Darstellung der höheren Aldolhomologen und die Beobachtung ihrer interessanten Zustandsänderungen ist die Frage nach der Natur dieser auffälligen Erscheinungen wieder von grösserem Interesse geworden und regte zu genaueren Untersuchungen an. Diese scheinen aber, wenigstens soweit sie mittelst Molekelgewichtsbestimmungen durch Ermittlung der Dampfdichte geführt werden sollten, wegen der grossen Empfindlichkeit der Aldole gegen Temperaturerhöhung wenig aussichtsreich.

Nun habe ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Bleier eine Methode gefunden, die gestattet, die Dampfdichte auch nur unter starker Luftverdünnung unzersetzt vergasbarer Körper mit Leichtigkeit genau zu bestimmen, und es bestand die Möglichkeit, dass auch die so sehr labilen Aldole sich der Untersuchung nach diesem Verfahren nicht entziehen würden.

Da mir endlich die im Lieben'schen Laboratorium dargestellten Aldole — zum Theile wenigstens — zur Verfügung standen, habe ich geglaubt, die Frage nach der Molekelgrösse der Aldole zum Gegenstand einer exacten Prüfung machen zu sollen.

¹ Rendiconti d. r. Ac. d. Lincei, Mai 1889.

Der eingeschlagene Weg war der folgende:

Die Aldole — und zwar soweit dieselben getrennt fassbar waren, die bewegliche und die zähe, respective feste Form jedes einzelnen — wurden der Dampfdichtebestimmung bei zwei verschiedenen Temperaturen unterworfen; erstlich bei einer möglichst niederen, d. h. den Kochpunkt im guten Vacuum kaum übersteigenden Temperatur, dann bei einer um circa 40° höher gelegenen. Die Bestimmungen bei niederer Temperatur wurden ferner in Bezug auf die Dauer, durch die die Substanz in Dampfform gehalten wurde, variirt. So konnte der Einfluss kürzeren und längeren, niederen und höheren Erwärmens auf die in Dampf übergegangenen Aldolmodificationen erkannt werden.

Diese Versuche haben nun ergeben:

Die Aldole existiren — im Dampfzustande — in zwei Modificationen, in einer monomolecularen und in einer dimolecularen Form. Aus Doppelmolekülen besteht der Dampf der zähen — respective festen — Aldolformen bei einer dem Siedepunkte dieser Körper unter stark vermindertem Drucke naheliegenden Temperatur. Diese Doppelmolekeln sind jedoch sehr wenig stabil. Sowohl beim längeren Halten des Dampfes in der Nähe des Kochpunktes, als auch bei wenn auch mässiger Steigerung der Temperatur dissociiren die Doppelmoleküle in einfache Moleküle: der Dampf der zähen Aldole geht in den Dampf der beweglichen Formen über. Der Dampf dieser Modificationen erweist sich nämlich sowohl bei niedriger, wie höherer Temperatur und auch bei kurzem Erhitzen als monomolecular. Man kann sagen: Für jedes Aldol gibt es eine Temperatur, oberhalb der nur ein Molecularzustand in Gasform, nämlich der monomere, zu bestehen vermag. Unterhalb dieser Temperatur sind zwei verschiedene Molecularformen existenzfähig, eine dimere und eine monomere, erstere nur durch kurze Zeit. Die Temperatur, bei der die Entpolymerisirung der Doppelmolekeln statt hat, liegt nahe dem Siedepunkte des Aldols im guten Vacuum.

Soweit nun Schlüsse von dem Gaszustand auf den flüssigen, respective festen Aggregatzustand gestattet sind, folgt aus den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmungen für die beweglichen

und die zähen Aldolformen, dass die letzteren sicherlich Molecularaggregate der ersteren vorstellen, und dass das »Verdicken« der Anfangs beweglichen Aldole eine »Polymerisation« im wahrsten Sinne vorstelle. Damit soll nicht gesagt sein, dass die beweglichen Aldole im flüssigen Zustande

thatsächlich aus einfachen Molekeln $X.CHOH.\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{C}}-CHO$, die zähen aus den Doppelmolekeln bestehen. Möglicherweise sind die Moleküle im flüssigen Zustande noch mehr associirt und erfahren — auch die der beweglichen Formen — durch noch so vorsichtige Vergasung schon eine Lösung. Als sicher muss nur gelten, dass die Molekeln der zähen Modificationen jedenfalls Dimere der Molekeln der beweglichen Formen sind, da sich diese Aneinanderreihung sogar noch im Gaszustande nachweisen lässt.

Wir wissen bis jetzt noch recht wenig über den Molecularzustand flüssiger und fester Stoffe und pflegen — ausser wenn andere gewichtige Gründe eine gegentheilige Annahme erzwingen — die aus dem Gaszustande abgeleiteten Moleculargrössen den Körpern auch im flüssigen und festen Zustande zuzuertheilen. Selbst wenn wir diese — zumindest hypothetische — Übertragung uns auch hier gestatten, haben wir bei den Aldolen den interessanten Fall, dass uns die Moleculargrösse der Körper in Gasform den sicheren Schluss auf eine durch die Aneinanderreihung der Moleküle verursachte Verschiedenheit zweier ungleichartiger, im flüssigen Zustand bestehender Modificationen desselben chemischen Individuums erlaubt.¹

¹ Man muss sich bewusst bleiben, dass die Polymerisation der Aldole eine ganz andere Erscheinung ist, als die bei den Aldehyden so vielfach bekannten »Polymerisationen«, wie die des Acetaldehydes zu Paraldehyd und Metaldehyd, oder gar die auch oft unter dem Titel »Polymerisation« eingereihten »Aldol- oder Benzoincondensationen«. In diesen Fällen entstehen durch Zusammentritt der Moleküle, sei es unter Sauerstoff-, sei es unter Kohlenstoffbindung andere chemische Individuen. In dem Falle der Aldole ist es aber eine reine physikalische Änderung, eine von keiner chemischen Veränderung begleitete directe Molekelassociation, wie wir sie etwa beim Übergang von dem gasförmigen in den flüssigen Zustand zu denken haben.

Nach den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmungen kann man nicht nur die zwei getrennt auftretenden Modificationen der Aldole als verschieden von einander erkennen und den Beweis erbringen, dass die eine Form aus der anderen durch Aneinanderlagerung der Molekeln entsteht; man kann diesen Polymerisationsprocess auch in seinem Werdegang verfolgen und dem Fortschreiten der Association an der Hand der Dampfdichtebestimmungen nachgehen. Diese Polymerisation findet nämlich bei den verschiedenen Aldolen, ja oft auch bei demselben. Aldol unter verschiedenen Bedingungen verschieden rasch statt. Während Acetaldol oft innerhalb einiger Minuten zähe wird und schon etwa $\frac{1}{4}$ Stunde nach der Destillation Doppelmoleküle bei der Dampfdichtebestimmung erweist, geht die Polymerisation beim Valeraldol z. B. viel langsamer vor sich und ist oft erst in Monaten vollendet. Lässt man also frisch destillirtes Valeraldol stehen und bestimmt nach je 8 Tagen die Dampfdichte der immer dicker werdenden Flüssigkeit, so lässt sich der Polymerisationsprocess stufenweise verfolgen. Dies gelingt bei verschiedenen Aldolen. Umgekehrt lässt sich auch die fortschreitende Dissociation der Doppelmoleküle im Gaszustande bei Temperaturerhöhung recht scharf beobachten.

Was die festen Aldolformen anlangt, so standen mir für die Untersuchung das Paralдол, ferner das feste Aldol aus Form- und Isobutyraldehyd, endlich das aus Glyoxal und Isobutyraldehyd zu Gebote. Die feste Modification des Isobutyraldols, die Brauchbar¹ beschreibt, konnte ich nicht erhalten. Diese festen Aldole haben sich in nichts von den »zähen« Aldolmodificationen unterschieden.

Ihr Dampf erwies sich in der Nähe des Siedepunktes als dimolecular und zeigte weiterhin die erwähnten Dissociationserscheinungen. Speciell konnte zwischen den getrennt voneinander bestehenden, oft aber ineinander übergehenden Formen »zähes Acetaldol« und »Paralдол« keinerlei Unterschied der Molekelgrösse aufgefunden werden, so dass ich der von Lieben geäusserten Ansicht beipflichten möchte, dass »zähes Aldol« und »Paralдол« ein und denselben Körper vorstelle,

¹ Monatshefte für Chemie, XVII, 638.

der, als dicke Flüssigkeit, die ja so oft beobachtete Krystallisationsträgheit zeigt. Paraldol ist zur Krystallisation gelangtes zähes Aldol. Und wie es vom Grade der Reinheit des Acetaldoles abhängt, ob die Polymerisation zur zähen Form schnell oder langsam eintritt — reines Aldol verwandelt sich fast augenblicklich unter lebhafter Erwärmung in die zähe Form, unreines (Crotonaldehyd oder höhere Condensationsproducte enthaltendes) gelb gefärbtes braucht Stunden, Tage zur vollständigen Verdickung —, so hängt es gleicherweise von der Reinheit ab, ob dieses zähe Aldol überhaupt und bald zu Krystallen von sogenanntem »Paraldol« erstarrt. Man darf »Paraldol« und »Acetaldol« nicht als zwei verschiedene Körper registriren: sie stellen nur verschiedene Reinheitsstufen eines und desselben Körpers dar.

Diese über das Acetaldol geäußerte Ansicht möchte ich auf alle festen Aldole ausdehnen. Sie sind nur reinere und deshalb zur Krystallisation gelangte Formen der zähen — dimolecularen — Aldole. Diese Ansicht findet unter Anderem ihre Bestätigung darin, dass das sehr leicht rein (weil die Componenten ausnehmend rein sind und der Condensationsprocess glatt verläuft) zu erhaltende Aldol aus Form- und Isobutyraldehyd sofort fest ist¹, und gar nicht in einer zähen Form erhalten wurde, während anderseits das Valeraldol, welches wegen der Unreinheit des Valerals und wegen der kaum zu vermeidenden Verunreinigung mit dem aus ihm so leicht entstehenden ungesättigten Aldehyde nie den Anspruch auf vollkommene Reinheit stellen kann, und welches aus eben diesem Grunde den Polymerisationsprocess zur dimolecularen Modification so träge durchläuft, nie in fester Form erhalten werden konnte, so wenig wie die »gemischten Aldole«, die auch kaum in vollkommen reinem Zustande zu erhalten sind. Ich glaube also, dass von der Reinheit der Aldole einerseits die grössere oder geringere Leichtigkeit und Schnelligkeit abhängt, mit der sie unter Polymerisation in die dimolecularen, zähen

¹ Dagegen erscheint es sehr merkwürdig, dass das sicherlich auch sehr reine Isobutyraldehyd so schwer in fester Form zu erhalten ist. Ich habe, wie schon erwähnt, diese von Brauchbar beschriebene Form nicht bekommen können.

Formen übergehen, anderseits die Fähigkeit dieser Formen abhängt — ohne weitergehende Molekelassociation — im krySTALLISIRTEN — »Paraldol-« — Zustände aufzutreten.¹

Man pflegte früher unter der Bezeichnung »abnorme Dampfdichten« Beobachtungen zusammenzufassen, die wir heute eher als Zeichen dafür anzusehen geneigt sind, dass die Molekeln im flüssigen und gasförmigen Zustande verschieden gross sind.

Ihre Äusserung fanden diese Anzeichen darin, dass man die Dampfdichte einiger Körper — neben mehreren Elementen, z. B. die der Essig- und Ameisensäure — in der Nähe des Siedepunktes viel grösser fand als bei höherer Temperatur.

Während man früher geneigt war, diese Differenz der gefundenen gegen die theoretische — auf Grundlage der Avogadro'schen Regel und unter Annahme einfacher Molekelgrösse gerechnete — Dampfdichte durch die Unvollkommenheit des Gaszustandes der Dämpfe in der Nähe ihres Verflüssigungspunktes zu erklären, ist man jetzt zu der Ansicht gelangt, dass diese Werthe ihre Ursache darin finden, dass eben in der Nähe des Siedepunktes die Körper noch, wenigstens theilweise, in dem Molecularzustande sind, den sie in flüssiger oder fester Form besitzen. Und wie eine grosse Zahl »abnormer« — zu geringer — Dampfdichten (wie die des Salmiaks etc.) durch Dissociation sich vollkommen erklären liess, so führt man das abweichende Verhalten, das manche Dämpfe gegenüber den Forderungen der Theorie in der Nähe ihres Verflüssigungspunktes aufweisen, auf eine Association der Moleküle zu Complexen zurück. Diese besonders lebhaft von Nernst vertretene Ansicht wird sehr durch die Resultate gestützt, die die Molekelgewichtsbestimmungen der Körper im gelösten Zustande nach den osmotischen Methoden ergaben. Es zeigte sich thatsächlich, dass den Körpern, die im Dampf-

¹ Meines Erachtens hängt auch von dem Grade der Reinheit die grössere oder geringere Zersetzlichkeit bei der Vacuumdestillation ab, indem Polymerisationsvermögen und Tendenz zum Zerfall in die Componenten sich entgegenstellen.

zustande in der Nähe ihres Siedepunktes eine höhere als die theoretische Dampfdichte aufwiesen, nach den Lösungsmethoden ein Multiplum des einfachen Molekelgewichtes zukommt, dass also z. B. die Zahlen, die sich für die Dampfdichte der Essigsäure bei niederen Temperaturen ergeben, ihre Erklärung in der Existenz von Doppelmolekeln der flüssigen Essigsäure finden mussten. Neben den organischen Säuren wurde dann noch eine Reihe von Körperclassen aufgefunden, die bei den Molekelgewichtsbestimmungen nach den osmotischen Methoden Molekelassociation aufwiesen, ohne den Anzeichen dieser Complexe schon bei den Dampfdichtebestimmungen erkannt worden wären. Es waren dies die Alkohole, die Phenole, die Oxime, die Säureamide.

Diesen Molekelassociation zeigenden Körpern schliessen sich nun die Aldole an, von denen jetzt bewiesen ist, dass sie in Dampfform in der Nähe des Siedepunktes aus Doppelmolekeln bestehen.

Es ist bemerkenswerth, dass auch in den Aldolen sich die Gruppe vorfindet, die allen¹ vorgenannten Körpern eigen ist, nämlich die Hydroxylgruppe.

Frägt man sich also, worauf die Fähigkeit der Aldole, Doppelmolekeln zu bilden, beruht, so wird man diese Fähigkeit, so verlockend es auch sein mag, die Polymerisationserscheinung mit dem Aldehydcharakter in Zusammenhang zu bringen, doch auf Rechnung der Hydroxylgruppe setzen müssen.

Dann erscheint es als selbstverständlich, dass das von mir untersuchte Oxim des Aldols $C_5H_{10}O_2$ gleichfalls Molekelassociation, und zwar ziemlich beständige, aufwies.²

In einem Punkte aber unterscheiden sich die Aldole von allen anderen Körpern, die in Dampfform oder im gelösten Zustande Molekelaggregate erkennen liessen. Alle diese Körper

¹ Säureamide in der desmotropen (hydroxylhaltigen) Form.

² Es sei auch darauf hingewiesen, dass alle Aldole $R.\overset{\times}{\underset{\diagup}{\underset{\diagdown}{CHOH}}}.CCOH$ ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Vielleicht besteht — im Hinblick auf die synthetische Darstellung — zwischen diesem Constitutionsfactum und der Dimolecularität ein Zusammenhang.

existiren als solche, d. h. im flüssigen, respective festen Zustande nur in einer einzigen Form. Durch Vergasen oder Lösen dieser Körper nur kann man nach Belieben (durch Verminderung oder Erhöhung der Temperatur des Dampfes, durch Wahl eines sogenannten »dissociirenden« oder »associirenden« Lösungsmittels) Molekelcomplexe oder Einzelmolekeln erhalten. Diese entstehen aber, wie gesagt, aus einem und demselben Körper. Die Aldole aber existiren schon als solche in zwei Modificationen, von denen nach den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmungen die eine als das Doppelmoleculare der anderen aufzufassen ist. Es sind zwei, schon im flüssigen Zustande getrennt bestehende Körper, die allerdings im Gaszustande, wie wir gesehen haben, ineinander übergehen können.

Es ist nun die Frage sehr interessant, wie sich diese beiden Formen im gelösten Zustande verhalten; welche Molekelgrösse die nach den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmung doppel-moleculare Form in den sogenannten »dissociirenden« Lösungsmitteln, welche Grösse andererseits die nach der Dampfdichte monomoleculare Form in den »associirenden« Lösungsmitteln zeigen wird und umgekehrt, ob es sich hier direct um associirende, respective dissociirende Kräfte des Lösungsmittels handelt, die mehr oder weniger von dem Molecularzustand des gelösten Körpers unabhängig sind, oder ob es vielmehr hauptsächlich auf den Zustand dieses Körpers ankommt und die Rolle des Lösungsmittels eine mehr nebensächliche ist.

Die Versuche, welche das experimentelle Material zur Beantwortung dieser Frage liefern sollen, beschäftigen mich augenblicklich und sollen in einer nächsten Mittheilung angeführt werden.

Ich lasse nun die experimentellen Daten folgen, die ich bei den Dampfdichtebestimmungen der Aldole erhalten habe und aus denen die in den vorhergehenden Blättern niedergelegten Betrachtungen abgeleitet sind:

Die Bestimmungen wurden, wie erwähnt, nach dem von O. Bleier und mir ausgearbeiteten Verfahren der Dampfdichtebestimmung ausgeführt, und zwar die meisten in dem ersten von uns (diese Monatshefte, B. XX, S. 505 u. ff.) beschriebenen

Apparate; diejenigen, bei denen ein ganz besonders herabgeminderter Druck nothwendig oder wünschenswerth war, nach der zweiten von uns (diese Monatshefte, Bd. XX, December) erdachten Modification.

Demgemäss finden sich neben der Angabe der Temperaturen, bei denen die Bestimmungen ausgeführt wurden (Bezeichnung des Heizdampfes), die »Constanten« entweder des ersten Apparates in Millimetern Quecksilber (Hg) oder die des zweiten in Millimetern Paraffinöl (Pf) verzeichnet und sind die von der angewandten Substanzmenge hervorgebrachten Druck erhöhungen bezüglich in »*mm* Hg« oder »*mm* Pf« angeführt.

Die Anfangsdrucke, unter denen die Bestimmungen begonnen wurden, in jedem Falle zu erwähnen, habe ich nicht für nöthig befunden. Sie bewegten sich bei den Bestimmungen im ersten Apparate (Hg-Manometer) zwischen 12 und 25 *mm*, bei den im besonders guten Vacuum ausgeführten (Paraffinöl-Differentialmanometer) zwischen 2 und 7 *mm* Quecksilberdruck.

Im Übrigen dürfte die folgende Zusammenstellung und auch die Abkürzungen (C = »Constante«; m = Molekelgewicht) leicht verständlich sein.

1. Acetaldo l $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, Siedepunkt 77° bei 16 *mm*, $m = 88$.

a) Frisch destillirt, sofort für den Versuch verwendet.

α) Heizdampf Benzol $t = 81^\circ$, $C = 830$ *mm* Pf.

1. 0.0121 g S: 105 *mm* Pf $m = 94$.

β) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81.7$ *mm* Hg.

2. 0.0245 g S: 23 *mm* Hg. $m = 88$.

b) Eine Viertelstunde nach der Vacuumdestillation:

Heizdampf Wasser $t = 100^\circ$, $C = 79.5$ *mm* Hg.

3. 0.0160 g S: 10.5 *mm* Hg $m = 119$.

c) Länger gestandenes, zähes Präparat.

α) Heizdampf Benzol $t = 81^\circ$, $C = 830$ *mm* Pf.

I. Nach 4 Minuten langem Erhitzen.

4. 0.0172 g S: 84 *mm* Pf $m = 172$.

II. Nach viertelstündigem Erhitzen.

5. $0.0172 \text{ g S: } 160 \text{ mm Pf} \quad m = 89.$

β) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81.7 \text{ mm Hg}$.

I. Nach 4 Minuten langem Erhitzen.

6. $0.0233 \text{ g S: } 11.5 \text{ mm Hg} \quad m = 167.$

II. Nach 10 Minuten langem Erhitzen.

7. $0.0233 \text{ g S: } 21 \text{ mm Hg} \quad m = 90.$

γ) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88 \text{ mm Hg}$.

8. $0.0322 \text{ g S: } 32 \text{ mm Hg} \quad m = 88.$

d) Ausrystallisirtes, abgepresstes und gereinigtes Paraldol.

α) Heizdampf Benzol $t = 81^\circ$, $C = 830 \text{ mm Pf}$.

9. $0.0165 \text{ g S: } 76 \text{ mm Pf} \quad m = 180.$

β) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81.7 \text{ mm Hg}$.

I. Nach kurzem Erhitzen.

10. $0.0260 \text{ g S: } 12 \text{ mm Hg} \quad m = 177.$

II. Nach 16 Minuten langem Erhitzen.

11. $0.0260 \text{ g S: } 24.5 \text{ mm Hg} \quad m = 87.$

2. Aldol $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ aus Form- und Isobutyraldehyd von Wessely,¹ Siedepunkt 85° bei 15 mm , $m = 102.$

a) Heizdampf Wasser $t = 100^\circ$, $C = 79.5 \text{ mm Hg}$.

α) Nach 5 Minuten langem Erhitzen.

12. $0.0214 \text{ g S: } 83 \text{ mm Hg} \quad m = 205.$

β) Nach 20 Minuten langem Erhitzen.

13. $0.0214 \text{ g S: } 16 \text{ mm Hg} \quad m = 104.$

b) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81.7 \text{ mm Hg}$.

14. $0.0237 \text{ g S: } 12 \text{ mm Hg} \quad m = 162.$

c) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88 \text{ mm Hg}$.

15. $0.0254 \text{ g S: } 20.9 \text{ mm Hg} \quad m = 106.$

¹ Die bezügliche Mittheilung erscheint demnächst in diesen Heften.

3. **Oxim** dieses **Aldoles**¹ $C_5H_{10}ONOH$, Siedepunkt 129° bei 18 mm , $m = 117$.

a) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 902\text{ mm Pf}$.
 16. $0.0092\text{ g S: } 36\text{ mm Pf}$ $m = 232$.

b) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 970\text{ mm Pf}$.
 17. $0.0336\text{ g S: } 230\text{ mm Pf}$ $m = 143$.
 18. $0.0147\text{ g S: } 98\text{ mm Pf}$ $m = 146$.

c) Heizdampf Anilin $t = 181^\circ$, $C = 1056\text{ mm Pf}$.
 19. $0.0405\text{ g S: } 34\text{ mm Hg}$ $m = 116$.

4. **Aldol** $C_5H_{10}O_2$ aus **Acet-** und **Propionaldehyd** von **Schmalzhofer**,¹ Siedepunkt 92° bei 20 mm , $m = 102$.

a) Frisch im Vacuum destillirt und sofort verwendet (dünnflüssig).

α) Heizdampf Wasser $t = 100^\circ$, $C = 875\text{ mm Pf}$.
 20. $0.0103\text{ g S: } 88\text{ mm Pf}$ $m = 102$.

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88\text{ mm Hg}$.
 21. $0.0312\text{ g S: } 27\text{ mm Hg}$ $m = 102$.

b) Zähflüssig gewordenes Aldol.

α) Heizdampf Wasser $t = 100^\circ$, $C = 875\text{ mm Pf}$.
 22. $0.0188\text{ g S: } 80\text{ mm Pf}$ $m = 208$.

β) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81.7\text{ mm Hg}$.

I. Bei kurzem Erhitzen.

23. $0.0320\text{ g S: } 12.7\text{ mm Hg}$ $m = 206.5$.

II. Nach viertelstündiger Dauer.

24. $0.0320\text{ g S: } 25\text{ mm Hg}$ $m = 105$.

γ) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88\text{ mm Hg}$.
 25. $0.0293\text{ g S: } 25\text{ mm Hg}$ $m = 103$.

¹ Die bezügliche Mittheilung erscheint demnächst in diesen Heften.

**5. Propionaldol $C_6H_{12}O_2$,¹ Siedepunkt 94° bei 16 mm,
 $m = 116$.**

a) Frisch destillirt, dünnflüssig, beweglich.

α) Heizdampf Wasser $t = 100^\circ$, $C = 875$ mm Pf.

26. 0.0105 g S: 79 mm Pf $m = 116$.

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88$ mm Hg.

27. 0.0291 g S: 22 mm Hg $m = 116$.

b) Zähgewordenes Aldol.

α) Heizdampf Wasser $t = 100^\circ$, $C = 875$ mm Pf.

28. 0.0212 g S: 80 mm Pf $m = 232$.

β) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81.7$ mm Hg.

I. Bei kurzem Erhitzen.

29. 0.0296 g S: 10.3 mm Hg $m = 235$.

II. Nach viertelstündiger Dauer des Erhitzens.

30. 0.0296 g S: 21 mm Hg $m = 115$.

γ) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88$ mm Hg.

31. 0.0327 g S: 25 mm Hg $m = 115$.

**6. Aldol $C_6H_{12}O_2$ aus Isobutyraldehyd und Acetaldehyd,²
Siedepunkt 88° bei 16 mm, $m = 116$.**

a) Frisch destillirtes Aldol, sofort zum Versuch verwandt.

α) Heizdampf Wasser $t = 100^\circ$, $C = 875$ mm Pf.

32. 0.0147 g S: 111 mm Pf $m = 115$.

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88$ mm Hg.

33. 0.0352 g S: 27 mm Hg $m = 115$.

b) Zähgewordenes Aldol nach längerem Stehen.

α) Heizdampf Wasser $t = 100^\circ$, $C = 875$ mm Pf.

34. 0.0181 g S: 72 mm Pf $m = 233$.

¹ Thalberg, Monatshefte für Chemie, Bd. XIX, S. 154; dargestellt von Herrn Demmer.

² Lilienfeld und Tauss, Monatshefte für Chemie, Bd. XIX, S. 77.

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88 \text{ mm Hg}$.

35. $0.0367 \text{ g S} : 28 \text{ mm Hg}$ $m = 115$.

7. Aldol $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ aus Isobuty- und Propionaldehyd von M. Kohn,¹ Siedepunkt 98° bei 20 mm , $m = 130$.

a) Frisch destillirtes Aldol.

α) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81.7 \text{ mm Hg}$.

36. $0.0251 \text{ g S} : 15.6 \text{ mm Hg}$ $m = 132$.

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88 \text{ mm Hg}$.

37. $0.0366 \text{ g S} : 25 \text{ mm Hg}$ $m = 129$.

b) Durch längeres Stehen zähgewordenes Aldol.

α) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81.7 \text{ mm Hg}$.

I. Bei kurzem Erhitzen.

38. $0.0380 \text{ g S} : 12 \text{ mm Hg}$ $m = 260$.

II. Nach 20 Minuten.

39. $0.0380 \text{ g S} : 23 \text{ mm Hg}$ $m = 132$.

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88 \text{ mm Hg}$.

40. $0.0491 \text{ g S} : 31.9 \text{ mm Hg}$ $m = 134$.

8. Aldol $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ aus Acet- und Isovaleraldehyd von Wogrinz,¹ Siedepunkt 100° bei 16 mm , $m = 130$.

a) Frisch destillirtes Aldol.

α) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81.7 \text{ mm Hg}$.

41. $0.0193 \text{ g S} : 13.6 \text{ mm Hg}$ $m = 132$.

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88 \text{ mm Hg}$.

42. $0.0337 \text{ g S} : 23 \text{ mm Hg}$ $m = 129$.

b) Zähgewordenes Aldol.

α) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 81.7 \text{ mm Hg}$.

I. Bei kurzem Erhitzen.

43. $0.0230 \text{ g S} : 7.2 \text{ mm Hg}$ $m = 262$.

¹ Die diesbezügliche Mittheilung erscheint demnächst in diesen Heften.

II. Nach viertelstündiger Dauer.

44. $0.0340\text{ g S: } 14\text{ mm Hg}$ $m = 134.$

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88\text{ mm Hg}.$

45. $0.0407\text{ g S: } 27.5\text{ mm Hg}$ $m = 131.$

9. Isobutyraldol $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$,¹ Siedepunkt 96° bei 16 mm , $m = 144.$

a) Frisch destillirtes, bewegliches Aldol.

α) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 902\text{ mm Pf}.$

46. $0.0152\text{ g S: } 95\text{ mm Pf}$ $m = 144.$

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88\text{ mm Hg}.$

47. $0.0360\text{ g S: } 22\text{ mm Hg}$ $m = 144.$

b) Lange gestandenes, zähe gewordenes Aldol.

α) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 902\text{ mm Pf}.$

I. Bei kurzem Erhitzen.

48. $0.0162\text{ g S: } 50\text{ mm Pf}$ $m = 291.$

II. Nach viertelstündiger Dauer.

49. $0.0162\text{ g S: } 100\text{ mm Pf}$ $m = 145.8.$

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88\text{ mm Hg}.$

50. $0.0479\text{ g S: } 29\text{ mm Hg}$ $m = 145.$

Vom Isobutyraldol liegen bereits einige von Brauchbar ausgeführte Dampfdichtebestimmungen vor, die ich aus der Publication Brauchbar's des Interesses wegen und zur Stütze des im theoretischen Theile Gesagten übernehme.

c) Dampfdichtebestimmungen nach A. W. Hofmann.

α) Heizdampf Toluol $t = 110.$

51. Ausgeführt mit 0.103 g S $m = 144.6.$

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ.$

52. Ausgeführt mit 0.0885 g S $m = 138.6.$

¹ Brauchbar, Monatshefte für Chemie, Bd. XVII, S. 630. Franke, ebenda, S. 674. Siehe auch Franke und Kohn, Monatshefte für Chemie, Bd. XIX, S. 354 ff.

d) Bestimmung nach dem V. Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren.

Heizdampf Naphthalin $t = 218^\circ$.

53. $0.0855 \text{ g S} : 29 \text{ cm}^3 \text{ Luft bei } 753 \text{ mm } b \text{ und } 20^\circ, m = 72.17.$

10. Aldol $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ aus Isobutyryl- und Valeraldehyd,¹ Siedepunkt 98° bei 5 mm , $m = 158.$

a) Frisch destilliertes Aldol.

α) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 902 \text{ mm Pf.}$

54. $0.0132 \text{ g S} : 75 \text{ mm Pf} \quad m = 158.$

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 48 \text{ mm Hg.}$

55. $0.0393 \text{ g S} : 22 \text{ mm Hg} \quad m = 157.$

b) Länger gestandenes, zähes Aldol.

α) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 902 \text{ mm Pf.}$

I. Bei kurzer Dauer der Erhitzung.

56. $0.0124 \text{ g S} : 35 \text{ mm Pf} \quad m = 319.$

II. Nach viertelstündigem Erhitzen.

57. $0.0124 \text{ g S} : 70 \text{ mm Pf} \quad m = 159.$

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88 \text{ mm Hg.}$

58. $0.0413 \text{ g S} : 23 \text{ mm Hg} \quad m = 158.$

11. Valeraldol $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$,² Siedepunkt 121° bei 20 mm , $m = 172.$

a) Sofort nach der Vacuumdestillation, leicht beweglich.

α) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 902 \text{ mm Pf.}$

59. $0.0086 \text{ g S} : 45 \text{ mm Pf} \quad m = 172.$

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 968 \text{ mm Pf.}$

60. $0.0181 \text{ g S} : 173 \text{ mm Pf} \quad m = 173.$

¹ Lilienfeld und Tauss, Monatshefte für Chemie, Bd. XIX, S. 71 f. Der nach der Angabe der Autoren dargestellte Körper liess sich, allerdings unter erheblichen Verlusten, im guten Vacuum destillieren.

² L. Kohn, Monatshefte für Chemie, Bd. XVIII, S. 189 ff.

b) Nach einwöchentlichem Stehen: das Aldol hatte sich etwas verdickt.

Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 902 \text{ mm Pf.}$

61. $0.0108 \text{ g S: } 42 \text{ mm Pf} \quad m = 234.$

c) Nach circa zweiwöchentlichem Stehen; noch etwas mehr verdicktes Aldol.

Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$ $C = 902 \text{ mm Pf.}$

62. $0.0146 \text{ g S: } 44 \text{ mm Pf} \quad m = 298.$

d) Etwa ein Monat nach der Destillation; völlig zäh gewordenes Aldol.

α) Heizdampf Toluol $t = 110^\circ$, $C = 902 \text{ mm Pf.}$

63. $0.0175 \text{ g S: } 46 \text{ mm Pf} \quad m = 343.$

β) Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 88 \text{ mm Hg.}$

64. $0.0354 \text{ g S: } 18 \text{ mm Hg} \quad m = 173.$

12. Aldol aus Glyoxal und Isobutyraldehyd von Hornbostel-Siebner,¹ $m = 202.$

a) Flüssiges, bewegliches Aldol vom Siedepunkt 110° bei 20 mm.

Heizdampf Xylol $t = 140^\circ$, $C = 968 \text{ mm Pf.}$

65. $0.0283 \text{ g S: } 137 \text{ mm Pf} \quad m = 202.$

b) Festes Aldol vom Siedepunkt 140° bei 15 mm.

Heizdampf Anilin $t = 181^\circ$, $C = 97.33 \text{ Hg.}$

α) Bei kurzer Dauer des Erhitzens.

66. $0.0427 \text{ g S: } 10.2 \text{ mm Hg} \quad m = 407.$

β) Nach circa 15 Minuten langem Erhitzen.

67. $0.0427 \text{ g S: } 21 \text{ mm Hg} \quad m = 198.$

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. XX, Decemberheft.

Zur Kenntniss des Acetylacetons

von

Friedrich Gach.

Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Hofrathes Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. December 1899.)

Die in vorliegender Abhandlung dargelegte Arbeit hatte ursprünglich den Zweck, über Aufforderung des Herrn Hofrathes Lieben das von A. Combes¹ durch Reduction des Acetylacetons mit Natriumamalgam dargestellte Glycol von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ in grösserer Menge zu gewinnen, es näher zu untersuchen und daran die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure zu studiren, um zu den entsprechenden Oxyden zu gelangen.

Aber bei den zahlreichen Versuchen, das Glycol in grösserer Menge zu erhalten, zeigten sich wider Erwarten grosse Schwierigkeiten, die mich schliesslich bewogen, von der ursprünglichen Absicht abzustehen und mich dem Studium der Metallverbindungen des Acetylacetons zuzuwenden. Nachstehend führe ich die einzelnen, zur Darstellung des Glycols angestellten Versuche an, bei denen sich einige nicht uninteressante That-sachen ergaben.

Ich unternahm zuerst die Reduction des Acetylacetons mit Natriumamalgam, die ich genau nach der vorliegenden Angabe Combes' ins Werk setzte. Wiewohl ich die wässerige Lösung des Acetylacetons vorsichtig mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Essigsäure, welche letztere Combes als zweckmässiger anzuwenden empfiehlt, ansäuerte und vorsichtig einprocentiges Natriumamalgam, von dem ich relativ zum Acetyl-

¹ Annales de chimie et de physique, 6 série, tome 12, pag. 227.

aceton einen Überschuss anwendete, eintrug und tüchtig schüttelte, war die Ausbeute an Glycol sehr gering. In neun Versuchen angewandte 130 g des Diketons ergaben in Summe 4.5 g Glycol vom richtigen, Combes' Angaben entsprechenden Siedepunkte 177° C.

Ich versuchte es nun, die Reduction mit dem sich in den meisten Fällen sehr gut bewährten, besonders aber im hiesigen Laboratorium zur allgemeinen Anwendung gelangten Aluminiumamalgam nach der Angabe Lieben's auszuführen. Zuerst arbeitete ich in wässriger Lösung. Die Reduction, welche mit der dreifachen Menge des auf 4H berechneten Aluminiumamalgams ausgeführt wurde, verlief rasch. Nach beendigter Reduction wurde durch Filtration an der Luftpumpe die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Thonerde getrennt, was jedoch sehr mühsam und auch nicht vollkommen auszuführen war, da das Filtrat trotz sehr oft Wiederholung in Folge der sehr feinen Vertheilung der Thonerde immer trüb ablief.

Das klare Filtrat wurde mit Chloroform, welches Combes für die Abscheidung des Glycols am zweckmässigsten fand, einigemale gut ausgeschüttelt, die Lösung im Scheidetrichter getrennt und das Chloroform über dem Wasserbade abdestillirt. Im Destillationskolben verblieb ein ziemlich beträchtlicher Rückstand von einem gelben Krystallbrei, der im Verlauf einer Stunde zu prachtvoll ausgebildeten, quadratischen Krystallen erstarrte. Die Krystalle wurden aus Chloroform umkrystallisirt, getrocknet, durch Sublimation im Vacuum, die ohne Zersetzung vor sich ging, gereinigt, wobei sie sich als ganz farblos, perlen-glänzend, in schön ausgebildeter Form präsentirten.

Die nunmehr gereinigte und vollkommen trockene Verbindung zeigte den Schmelzpunkt 191° C.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.236 g Substanz gaben 0.4807 g CO₂ und 0.1364 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Al(C ₅ H ₇ O ₂) ₃
C	55.53	55.55
H	6.42	6.48

Die gefundenen Zahlen ergaben, dass diese Krystalle ausschliesslich das von Combes als Nebenproduct bei der Darstellung des Acetylacetons erhaltene Aluminiumacetylaceton seien. Thatsächlich hinterblieb nach der Verbrennung im Porzellanschiffchen ein weisser Rückstand, der sich als reine Thonerde erwies. Die daraufhin vorgenommene Bestimmung des Aluminiums ergab die unzweifelhafte Identität mit dem von Combes gefundenen Aluminiumsalze.

0.254 g Substanz gaben 0.0401 g Al_2O_3 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$
Al	8.36	8.31

Überdies stimmt der Schmelzpunkt mit dem von Combes angegebenen — 191°C . — vollkommen überein.

Die Reduction des Acetylacetons mit Aluminiumamalgam bei Gegenwart von Essigsäure ergab dasselbe Ergebniss, nämlich fast ausschliesslich das Aluminiumsalz.

Daraus war nun zu ersehen, dass das Acetylaceton der Reduction mit Aluminiumamalgam widerstand und sich mit der ausgeschiedenen Thonerde unter Bildung der Aluminiumverbindung vereinigte, wobei besonders das lange Stehen des unverändert gebliebenen Diketons in der wässrigen Lösung mit der schwer zu filtrirenden Thonerde die Umwandlung vollständig machte. Diese Annahme bestätigte folgender Versuch: Reines, aus Aluminiumammoniumsulfat ausgefälltes Aluminiumhydroxyd gab, mit Acetylaceton zusammengebracht, schon nach einigen Tagen das Aluminiumsalz des Diketons in prachtvoll schönen Krystallen, wiewohl es Combes¹ trotz mehrstündigen Kochens des Acetylacetons mit essigsaurem Aluminium nicht gelungen war, dieses Salz direct darzustellen. In einer späteren Arbeit über Metallverbindungen des Acetylacetons berichtet derselbe Autor² über die Bildung des Salzes aus Acetylaceton und Aluminiumhydroxyd in salzsaurer Lösung.

¹ Annales de chimie et de physique, 6 série, tome 12, p. 252.

² Comptes rendus, 105 (1887), p. 868.

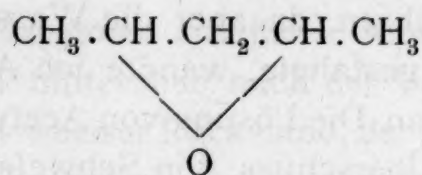
Ich versuchte nun, die Reduction des Acetylacetons mittelst Aluminium und Schwefelsäure, also ohne Abscheidung von Thonerde durchzuführen, da aber die Wasserstoffentwicklung sich äusserst träge gestaltete, wandte ich Aluminiumamalgam und Schwefelsäure an. Die Lösung von Acetylaceton in Wasser wurde mit einem Überschuss von Schwefelsäure (auf $2\text{Al} - 3\text{H}_2\text{SO}_4$) portionenweise versetzt, und das leicht abgewaschene Aluminiumamalgam nach und nach eingetragen. Die Lösung nahm sehr bald einen eigenthümlichen, stark campherartigen Geruch an, der an den der sich von den Glycolen ableitenden Oxyde erinnerte. In der Lösung, die schmutziggelb war und an den Wänden und am Boden der Flasche ölige, harzartige Ausscheidungen absetzte, schien somit neben dem zu erwartenden Glycol auch schon das Oxyd entstanden zu sein.

Nach Beendigung der Reduction wurde die Hälfte des Flascheninhaltes der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei mit den ersten Antheilen einige gelbe Tropfen übergingen, die, über CaCl_2 getrocknet, der Destillation unterworfen wurden, wobei zwischen $107-110^\circ \text{C.}$ eine sehr kleine Menge einer farblosen, stark campherartig riechenden Flüssigkeit, bei 140° ein Tropfen eines specifisch schwereren Öles von noch intensiverem Geruche überging. Während der Destillation zeigten sich plötzlich am Boden des Fractionirkölbchens einige Quecksilbertröpfchen, deren Provenienz ich mir nicht erklären konnte.

Die zweite Hälfte des Flascheninhaltes nach der Reduction wurde mit Chloroform, welches auch zum Theil die harzartigen Ausscheidungen an den Wänden und vom Boden löste, ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms verblieben einige Tropfen einer leicht beweglichen, gelblich gefärbten Flüssigkeit, die destillirt, einen zwischen $107-109^\circ \text{C.}$ siedenden Antheil, dann bei 137° unverändert gebliebenes Acetylaceton und bei 177° einen Tropfen einer dicken Flüssigkeit ergaben. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation lieferte mir ebenfalls, mit CHCl_3 ausgeschüttelt, unverändertes Diketon.

Die Elementaranalyse der zwischen $107-109^\circ \text{C.}$ übergegangenen Flüssigkeit, die ihrer kleinen Menge und ihrer Flüchtigkeit, sowie vielleicht einer theilweisen Zersetzung wegen, da sich etwas über 100°C. Quecksilber auszuscheiden

begann, nicht rein zu erhalten war, ergab Zahlen, die annähernd dem Oxyde:



entsprechen.

Man ersah nun, dass die Schwefelsäure, wenn sie auch die Ausscheidung von Thonerde verhinderte, jedenfalls schon im kleinsten Überschuss angewandt, eine Spaltung des gebildeten Glycols in Oxyd, theils auch eine partielle Verharzung verursachte. Um nun diese störende Wirkung hintanzuhalten, wiederholte ich den Reduktionsversuch mit Al-Amalgam und Kaliumpyrosulfat, wobei aber auch die Bildung des Oxydes eintrat, die Ausbeute jedoch sich verschlechterte. Dann wandte ich wiederum Al-Amalgam und sehr verdünnte H_2SO_4 an, die ich in etwas geringerer als der berechneten Menge eintrug und es eben zur Abscheidung einer kleinen Menge Thonerde ankommen liess. Die Reduction nahm diesmal längere Zeit in Anspruch. Die ganze Reduktionsflüssigkeit wurde sammt der ausgeschiedenen Thonerde in einem Extractionsapparate (System Schacherl) mit Äther extrahirt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine ziemlich beträchtliche Menge einer dicklichen, gelbgefärbten Flüssigkeit, die, der Destillation unterworfen, bei $107-109^\circ \text{C}$. einige Tropfen des schon früher erhaltenen, präsumptiven Oxyds lieferte, zugleich aber zeigten sich am Grunde des Fractionirkölbchens die schon früher einmal beobachteten, ihrer Provenienz nach räthselhaften Quecksilbertröpfchen. Ich unterbrach nun die Destillation, filtrirte von dem ausgeschiedenen Quecksilber ab, destillirte von Neuem, fand aber wiederum dieselbe Erscheinung, und zwar war bei der Temperatur von $135-140^\circ \text{C}$. die Abscheidung des Hg die grösste, wobei sich die Flüssigkeit unter lebhafter Entwicklung brauner Dämpfe, Dunkelfärbung und Verdickung zersetzte.

Nun fand ich diese merkwürdige Erscheinung, nämlich die Abscheidung der Quecksilbertröpfchen, wieder zum zweitenmale bestätigt und musste annehmen, dass vielleicht das aus dem Aluminiumamalgam abgeschiedene Quecksilber in statu

nascendi sich mit dem Acetylaceton unter Bildung der Quecksilberverbindung des Diketons vereinigt hatte, die sich dann bei der Temperatur von 110° C. theilweise, bei $135\text{--}140^{\circ}$ C. ganz zu zersetzen schien.

Die grosse Schwierigkeit, die sich für die Bereitung des Glycols aus Acetylaceton ergeben hatte, veranlasste mich nun, die beabsichtigten Versuche mit diesem Glycol aufzugeben, und mich lieber dem Studium der Metallverbindungen des Acetylacetons zuzuwenden, worüber bereits Angaben von Combes¹ und Fette² vorliegen.

Nickelacetylaceton.

Analog der Darstellung des Aluminiumacetylacetons verfuhr ich bei der Herstellung des Ni-Salzes. Ich fällte mir reines $\text{Ni}(\text{OH})_2$ aus reinem Nickelnitrat, reinigte es durch sorgfältiges Waschen und brachte genau 1 Molekül davon noch in feuchtem Zustande mit 2 Molekülen Acetylaceton zusammen, indem ich umschüttelte. Unter grosser Wärmeeentwicklung, die bei Wiederholung des Versuches gemessen, im Inneren des Kölbchens 65° C. betrug, erfolgte die Bildung des Ni-Salzes, wobei die frische apfelgrüne Farbe des Hydroxyds in ein matteres Grün umschlug. Die Vereinigung zu Nickelacetylaceton erfolgte quantitativ; es verblieb einerseits kein unverändertes Diketon, anderseits löste sich das entstandene Product ohne Rückstand vollständig in Chloroform. Bei Wiederholung des Versuches mit vollständig trockenem, gepulverten $\text{Ni}(\text{OH})_2$ erfolgte die Bildung des Salzes unter noch grösserer Wärmeentwicklung und momentan. Das Salz wurde zunächst vom ausgeschiedenen Wasser getrocknet, aus Benzol, dann aus Alkohol umkrystallisirt, wobei es in schönen, hellgrünen, glänzenden, durchsichtigen Krystallen von quadratischer Form ausfiel.

Die Analyse des aus Benzol umkrystallisirten, im Vacuum über H_2SO_4 sorgfältig getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

¹ Comptes rendus, 105 (1887), p. 868, et 119 (1894), p. 1221.

² A. Fette, Inaugural-Dissertation, München bei Val. Höfling, 1894.

0·48605 g des Salzes hinterliessen nach der Reduction im Rose'schen Tiegel 0·10755 g metallisches Ni.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
Ni	22·12	22·87

Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Salzes:

0·524 g des Salzes gaben 0·102 g metallisches Ni.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Ni	19·4	19·39

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich, krystallisirt das Ni-Salz mit 1 Molekül Krystallalkohol.

Die Alkoholbestimmung durch Differenz des Gewichtes nach dem Trocknen im Toluolbade bis zur Gewichtsconstanz ergab:

0·524 g verloren beim Trocknen im Toluolbade 0·080 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Für 1 Molekül $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$...	15·26	15·19

Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten, im Toluolbade zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes ergab:

0·444 g des Salzes ergaben 0·102 g reducirtes Ni.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{NiC}_5\text{H}_7\text{O}_2$
Ni	22·9	22·87

Das Nickelacetylaceton lässt sich sehr gut, besonders im Vacuum, ohne Zersetzung sublimiren, wobei die Farbe beträchtlich dunkler wird. Die Elementaranalyse der sublimirten Krystalle, die sehr hygroskopisch sind, ergab folgende Zahlen:

0.2767 g Substanz gaben 0.47255 g CO_2 und 0.147 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
C	46.58	46.78
H	5.90	5.45

Der Schmelzpunkt liegt bei 228°C . Das Salz siedet unzersetzt im Vacuum von 11 mm zwischen $220-235^\circ$, bei gewöhnlichem Druck jedoch zersetzt es sich schon oberhalb des Schmelzpunktes.

Es löst sich in Wasser, Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Essigäther, Benzol und Eisessig, ist aber unlöslich in Äther und Ligroin.

Kobaltsalze des Acetylacetons.

Kobaltiacetylaceton.

Zur Darstellung wurde reines, aus Kobaltnitrat ausgefälltes, sorgfältig ausgewaschenes $\text{Co}(\text{OH})_2$ angewandt. Das Salz bildet sich in quantitativer Ausbeute ganz analog dem Nickelsalze, nur ist die Wärmeentwicklung eine noch intensivere, so dass der Kork der Flasche, in der ich die Einwirkung des Diketons auf das Hydroxyd vornahm, mit grosser Gewalt hinausgeschleudert wurde. Das Salz, das eine blassrothe Farbe zeigte, wurde mit Chloroform behandelt, wobei sich ein Theil desselben sehr rasch mit dunkel olivengrüner Farbe in der Kälte löste. Ich trennte von dem ungelöst gebliebenen, rosa gefärbten Antheile rasch durch Filtration, liess aus der grünen Lösung das Chloroform abdunsten, wobei dunkelgrüne, matt glänzende Krystalle in Quadratform zurückblieben. Die Hauptmenge der rothen Krystalle löste sich in Chloroform beim Erwärmen und wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Aceton gereinigt.

Das grüne Salz, das zum rothen im Verhältniss 1:63 — neben 42 g des rothen Salzes bekam ich 0.66 g des grünen — entstanden war, wurde durch Petroläther, worin es sich leicht löst, von den letzten anhaftenden Spuren des, wenn auch nur schwer in kaltem Chloroform löslichen, rothen Salzes getrennt und aus CHCl_3 mehrmals zur Reinigung umkrystallisirt.

Es löst sich leicht in Chloroform und Petroläther, in warmem Alkohol, Äther und Aceton. Der Schmelzpunkt liegt bei 241° ; über diese Temperatur erhitzt, zersetzt es sich unter lebhafter Entwicklung brauner Dämpfe.

Die Analyse des im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes ergab:

0.174 g des Salzes, im Rose'schen Tiegel im H-Strom reducirt, gaben 0.0288 g metallisches Co.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$
Co	16.61	16.57

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, das Salz ist also ein Kobaltiacetylaceton. Es bildet sich auch in sehr kleiner Menge beim längeren Stehen des ganz reinen, rothen Kobaltsalzes an der Luft und erscheint dabei als sehr feiner Anflug von grüner Farbe auf der Oberfläche der rothen Krystalle.

Kobaltoacetylaceton.

Das Kobaltoacetylaceton, als das sich die Hauptmenge der rothen Krystalle präsentirte, krystallisirt aus Chloroform in prachtvollen, sehr feinen, rosenrothen, seidenglänzenden Nadeln. Aus Aceton umkrystallisirt, zeigt es eine intensivere, aus Alkohol dagegen eine schwächere Farbennuance, welche Verschiedenheit offenbar durch den Gehalt der Krystalle einerseits an Krystallaceton, anderseits an Krystallalkohol, den ich durch die Analyse, sowie durch die Krystallalkohol- und Acetonbestimmung fand, bedingt ist.

Das Kobaltoacetylaceton löst sich in Wasser, besonders in warmem, in CHCl_3 beim Erwärmen, sowie auch in den meisten organischen Solventien, mit Ausnahme des Petroläthers, auch in Eisessig, die Lösung darin wird jedoch nach längerem Stehen, vielleicht unter Bildung des Kobaltisalzes, dunkelgrün, ohne jedoch Krystalle abzuscheiden.

Das Salz sublimirt, ohne zu schmelzen, indem es sich in rothe Dämpfe verwandelt, die sich an den kälteren Theilen der

Röhre zu prächtig glänzenden, rubinrothen Krystallen verdichten.

Die Analyse des vollkommen trockenen, reinen Salzes ergab:

0.28165 g des aus Aceton umkrystallisirten Salzes gaben 0.05325 g metallisches Co.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
Co	18.90	18.73

Die Krystallacetonbestimmung ergab:

0.5101 g Substanz verloren bis zur Gewichtsconstanz nach dem Trocknen im Toluolbade 0.0955 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Für 1 Molekül $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	18.75	18.41

Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Salzes:

0.4021 g des Salzes gaben 0.07775 g metallisches Co.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Co	19.34	19.4

Die Krystallalkoholbestimmung ergab:

0.52655 g des Salzes verloren bis zur Gewichtsconstanz beim Trocknen im Toluolbade 0.08155 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Für 1 Molekül $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$...	15.48	15.18

Analyse des sublimirten Salzes:

I. 0.362 g Substanz gaben 0.08295 g metallisches Co.

II. 0.4815 g Substanz gaben 0.1104 g metallisches Co.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
	I.	II.	
Co	22·91	22·93	22·96

Ferriacetylaceton.

Eisenhydroxyd gibt, mit Acetylaceton geschüttelt, schon nach zweitägigem Stehen das Eisensalz desselben in prächtigen Krystallen. Es stimmt in allen Eigenschaften, wie auch in der Analyse mit dem von Fette aus wasserfreiem Eisenchlorid, essigsaurem Kali und alkoholischer Acetylacetonlösung dargestellten Salze vollkommen überein, so dass ich nicht näher auf seine Besprechung eingehen will.

Chromoacetylaceton.

Die Einwirkung von Acetylaceton auf Chromoxyhydrat, das ich zur Darstellung des Chromacetylacetons anwandte, ging trotz andauernden Schüttelns und tagelangen Stehens nur sehr langsam vor sich, sowohl ohne Lösungsmittel, als auch in wässriger, alkoholischer oder chloroformiger Lösung. Ich benützte nun Chromnitrat, das ich in Alkohol gelöst hatte, setzte die berechnete Menge des Diketons hinzu und erwärmte schwach am Rückflusskühler. Die Lösung nahm nun eine intensiv violette Farbe an; der überschüssige Alkohol wurde abdestillirt, und im Rückstande krystallisirte das Chromsalz des Acetylacetons in prachtvoll glänzenden, schön ausgebildeten, roth-violetten Krystallen aus. Das Salz, das sich auch beim Erwärmen des Acetylacetons mit essigsaurem Chrom in alkoholischer Lösung bildet, wurde aus CHCl_3 und Benzol mehreremal zur Reinigung umkrystallisirt.

Das Salz löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ist dagegen in Wasser und Petroläther ganz unlöslich. Es sublimirt, besonders im Vacuum, ohne Zersetzung, wobei es sich in schönen, glitzernden Krystallen ansetzt.

Der Schmelzpunkt des Salzes wurde zu 216°C . bestimmt, es beginnt aber schon unterhalb dieser Temperatur zu sublimiren.

Die Analyse des aus Chloroform umkrystallisirten, sorgfältig im Vacuum getrockneten Salzes ergab:

0.24235 g Substanz gaben 0.0526 g Cr_2O_3 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$
Cr	14.86	14.92

Analyse des sublimirten Salzes:

0.2021 g Substanz gaben 0.0439 g Cr_2O_3 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$
Cr	14.87	14.92

Manganacetylaceton.

Die wässrige Lösung von Acetylaceton wurde mit reinem, vorsichtig unter Luftabschluss gefällten Manganhydroxyd $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$ längere Zeit im Kohlensäurestrom geschüttelt, wobei sich das Hydroxyd nur sehr wenig mit braungelber Farbe löste, und trotz grösster Vorsicht zur Hintanhaltung des Luftzutrittes das später zu beschreibende Manganiacetylaceton in spärlicher Ausbeute lieferte. Ich erwärmte nun eine wässrige Lösung des Diketons mit feingepulvertem Mangancarbonat auf circa 50°C ., wobei unter lebhafter CO_2 -Entwicklung das Carbonat mit hellbrauner Farbe in Lösung ging. Nun filtrirte ich von dem ungelöst gebliebenen Carbonat ab, und aus dem Filtrat fielen beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels zuerst an den Rändern der Schale dunkelbraun gefärbte, stark glänzende, quadratische Krystalle aus, die, gegen das Licht angesehen, eine dunkelgrüne Farbe zeigten. Nach längerem Stehen, nachdem das ganze Wasser verdunstet war, erschien am Boden der Krystallisirschale eine zweite, hellgelb gefärbte Krystallschichte, die aus kleinen Warzen bestand. Die zwei verschiedenen Verbindungen wurden nun durch Chloroform, welches die braunen Krystalle sehr leicht löst, von einander getrennt und einzeln der Untersuchung unterworfen.

Dunkelgefärbtes Salz.

Das dunkelbraune Salz, das sich in den meisten organischen Solventien, mit Ausnahme des Petroläthers, leicht löst, sich

aber beim Erwärmen mit Wasser theilweise unter Abscheidung von braunem Manganihydroxyd zersetzt, wurde aus Benzol umkrystallisirt, im Vacuum getrocknet und analysirt.

Analyse:

0.28905 g des Salzes gaben 0.0617 g Mn_3O_4 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$
Mn	15.38	15.62

Das Salz sublimirt ohne Zersetzung im Vacuum, wobei es prächtige Krystalle bildet, die eine hellere Farbe zeigen. Der Schmelzpunkt konnte nicht ermittelt werden, da das Salz sich schon bei circa 130°C . zu zersetzen beginnt.

Hellgefärbtes Salz.

Die Analyse der hellgefärbten Krystalle, die ich aus warmem Chloroform und aus Wasser bei 45°C . umkrystallisirt hatte, und die im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrocknet wurden, lieferte folgendes Ergebniss:

0.4174 g des Salzes gaben 0.1501 Mn_3O_4 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 + \text{MnO}$	$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{Mn} \begin{cases} \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2 \\ \text{OH} \end{cases}$
Mn . . .	25.91	26.00	25.94

Die gefundenen Zahlen stimmen sowohl für eine Doppelverbindung von Manganiacetylaceton und Manganoxydul, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 + \text{MnO}$, als auch für diejenige des Manganosalzes mit einem basischen Salze, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{Mn} \begin{cases} \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2 \\ \text{OH} \end{cases}$.

Thatsächlich zerfielen die Krystalle beim längeren Kochen mit Wasser in das früher beschriebene $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, das sich mit hellbrauner Farbe löste, und in Manganihydroxd, das sich als dunkelbrauner Niederschlag präsentirte.

Diese Doppelverbindung, die sich schon beim Erwärmen auf 60°C. zu zersetzen anfängt, ist in Chloroform, Alkohol, wenn auch nicht besonders leicht, und in Wasser löslich.

Zinkacetylaceton.

Zur Darstellung des Zinksalzes erwies sich die Einwirkung von ZnCO_3 auf das Acetylaceton am zweckmässigsten.

Gut gepulvertes Zinkcarbonat wurde mit einer wässrigen Lösung von Acetylaceton erwärmt, wobei sich das Carbonat unter ziemlich lebhafter Kohlensäureentwicklung auflöste. Beim Erkalten der Lösung schieden sich sehr lange, weisse, seiden-glänzende Nadeln aus der Lösung aus, die in strahlenförmigen Gebilden vereinigt waren. Daneben fand sich auch ein voluminöser Niederschlag von Zn(OH)_2 im Reaktionskolben; das gebildete Salz zersetzt sich, wie ich späterhin auch strict nachgewiesen habe, beim Kochen mit H_2O in Zn(OH)_2 und Acetylaceton.

Das Zinkacetylaceton wurde aus Alkohol umkrystallisirt und nach dem Trocknen im Vacuum über H_2SO_4 der Analyse unterworfen.

0.57425 g Substanz gaben 0.177 g ZnO .

In 100 Theilen:

	Gefunden	berechnet für $\text{Zn(C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
Zn	24.76	24.83

Das Salz ist, wenn auch unter minimaler Zersetzung, im Vacuum sublimirbar.

Es schmilzt bei 124°C. unter Sublimation und theilweiser Zersetzung. Es löst sich in denselben Lösungsmitteln wie das Mangansalz. Beim Aufkochen mit Wasser zersetzt es sich in Zn(OH)_2 und Acetylaceton, das man an dem charakteristischen Geruche wahrnimmt. Diese Zersetzlichkeit bedingte auch bei der Darstellung desselben eine wesentlich schlechtere Ausbeute als bei den übrigen Salzen. Die Ausbeute verbessert sich jedoch beim Vermeiden jedweder Erwärmung, wenn auch in Folge dessen die Zeitdauer zur Bildung des Salzes einige Tage

beträgt. Bei der Darstellung aus reinem Diketon, das mit feingepulvertem Carbonat längere Zeit heftig geschüttelt wird, vollzieht sich unter träger CO_2 -Entwicklung die Umwandlung zu Zinkacetylaceton vollständig quantitativ.

Molybdänacetylaceton.

Es schien nicht uninteressant, eine Verbindung des Acetylacetons mit dem, zu dem Chrom in naher Beziehung stehenden Molybdän darzustellen, und so ging ich daran, die Einwirkung des $\text{Mo}(\text{OH})_2$, das ich mir durch concentrirte Kalilauge aus MoCl_2 bereitet und sorgfältig ausgewaschen hatte, auf das Acetylaceton zu untersuchen.

Nach längerem Schütteln des $\text{Mo}(\text{OH})_2$ mit Acetylaceton bildeten sich zwar gelbliche Krystalle in sehr kleiner Menge, die sich aber rasch zersetzten. Auch ein anderer Versuch, den ich mit Mo_2O_3 ins Werk setzte, verlief mit negativem Erfolge. Ich wandte nun MoO_3 , Molybdänsäureanhydrid, an, und zwar brachte ich die berechneten Mengen von MoO_3 und Acetylaceton zusammen, schüttelte heftig um und liess einige Tage stehen. Das Molybdäntrioxyd nahm nun eine blaue Färbung an; schon nach Verlauf eines Tages zeigten sich inmitten des blaugefärbten, unverändert gebliebenen Trioxydes einige schön ausgebildete, canariengelbe Krystalle, deren Zahl sich immer mehr vergrösserte, bis endlich nach 8—10 tägigem Stehen die ganze Menge in die, in Wasser unlösliche, gelbe Verbindung übergegangen war. Das Salz wurde nun rasch zwischen Filtrirpapier gut ausgepresst und im Vacuum getrocknet, da es sich an der Luft unter Bildung einer amorphen, blaugrün gefärbten Verbindung theilweise zersetzt; man kann jedoch diese Zersetzungsproducte, die nur minimal sind und sich in Wasser leicht lösen, durch Waschen mit letzterem gut entfernen.

Beim Versuche, es zu schmelzen, fand ich, dass es schon etwas über 90° sublimirt, wenn auch unter theilweiser Zersetzung, ohne jedoch flüssig zu werden; im Vacuum dagegen ist es leicht und ohne Zersetzung sublimirbar.

Es löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol, mit durchwegs grünlichgelber Farbe, ist dagegen in H_2O , sowohl in kaltem, als auch in warmem, in Äther und Petrol-

äther unlöslich. Essigäther löst es beim Erwärmen mit grünlicher Farbe, worauf beim Erkalten, indem sich die Lösung blaugrün färbt, ein graublauer Niederschlag ausfällt, dessen Farbe bald ins Grüne, später ins Blaue umschlägt.

Nachdem ich das Salz durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrocknet hatte, nahm ich die Analyse vor.

0.6029 g des Salzes gaben 0.2976 g MoO_3 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
Mo	32.90	32.65

Die Bildung dieses Salzes ist wohl auf eine vorausgehende Reduction des Molybdäntrioxydes zurückzuführen.

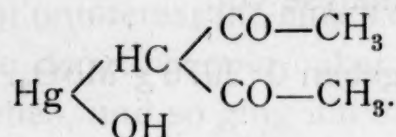
Quecksilberacetylaceton.

Wie ich schon anfangs bei Besprechung der Reduction des Acetylacetons mit Aluminiumamalgam bei Gegenwart von Schwefelsäure erwähnte, liess das Auftreten von Quecksilbertropfchen bei der Destillation des Reductionsproductes auf die Zersetzung einer darin gelösten Hg-Verbindung schliessen. Es gelang mir in Wirklichkeit auch, ein Quecksilbersalz des Acetylacetons darzustellen, das sich auch bei der, im oberwähnten Falle beobachteten Temperatur von 135—140° C. unter Quecksilberabscheidung zersetzt.

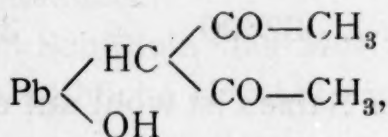
Zur Darstellung wandte ich Quecksilberoxyd, HgO , an, das ich mit der berechneten Menge Acetylaceton zusammenbrachte. Mit grosser Vehemenz und unter grosser Wärmeentwicklung, die diejenige bei der Bildung des Co- und Ni-Salzes noch übersteigt, bildete sich das Quecksilbersalz, indem sofort nach der Berührung mit dem Diketon die rothe Farbe des Oxyds der reinweissen des gebildeten Salzes Platz machte. Die Temperatur im Reaktionskölbchen betrug fast 90° C., sodass das Salz als ganz trockenes, schweres Pulver ausfiel. Die Darstellung des Salzes in wässriger Lösung des Diketons lieferte es in plastischer, teigartiger Form.

Das Quecksilberacetylaceton wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gut ausgewaschen und im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet. Alle Versuche, das Salz aus irgend einer Lösung zur Krystallisation zu bringen, scheiterten an der Unlöslichkeit desselben.

Die Analyse ergab, dass ein basisches Salz vorlag:



Ein analog zusammengesetztes, basisches Bleisalz von der Formel:



das auch ganz unlöslich ist, erhielt Fette¹ durch Einwirkung von wässriger Lösung von Kaliumacetylaceton auf die wässrige Lösung von Bleinitrat, als weissen, pulverigen Niederschlag.

Die Analyse des Hg-Salzes:

- I. 0·8465 g Substanz gaben 0·62055 g HgS.
- II. 0·7421 g Substanz gaben 0·46945 g metallisches Hg.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3)\text{Hg}$
Hg.....	63·28	63·26	63·33

Das Salz zersetzt sich, ohne zu schmelzen, schon bei 105—110° C., die Zersetzung wird aber zwischen 135—140° C. vollständig. Ich erhitzte auch einen Theil des Salzes mit Wasser im eingeschmolzenen Rohre im Bombenofen auf 140°, später auf 150—160° C. durch 40 Stunden. Der Röhreninhalt wies metallisches Quecksilber und eine dunkelbraune Masse auf, die, mit Äther ausgezogen, eine sehr kleine Menge blätteriger, fast farbloser Kryställchen lieferte, die, wenn auch nicht rein, den Schmelzpunkt von 192—194° C. zeigten. Ich behalte mir

¹ Fette A., Inaugural-Dissertation, München bei Val. Höfling, 1894.

vor, diese Krystalle, sowie auch einige Thatsachen bezüglich des Hg-Salzes in einem späteren Zeitpunkte zu untersuchen.

Dampfdichtebestimmungen der Metallsalze des Acetylacetons.

Die Fähigkeit fast aller hier beschriebenen Salze des Acetylacetons — mit Ausnahme der Quecksilberverbindung — im Vacuum unzersetzt zu sublimiren, gestattete mir, unter Benützung des im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten, mittlerweile auch noch verbesserten Verfahrens von Bleier und Kohn¹ zur Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke, die Dampfdichten dieser Verbindungen zu bestimmen, und nachstehend führe ich die gefundenen Resultate an.

Nickelsalz, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$.

Heizflüssigkeit: Amylbenzoat, Siedepunkt 261°C .; Constante: 1240.

- I. 0.0112 g Substanz ergaben 52 mm Paraffinöl Druck-
erhöhung.
- II. 0.0113 g Substanz ergaben 54 mm Paraffinöl Druck-
erhöhung.

Daraus:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
Molekelgewicht	267	259	256.7

Cobaltoacetylaceton, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$.

Heizflüssigkeit: Amylbenzoat; Constante 1240.

0.0121 g Substanz ergaben 60 mm Paraffinöl Druckerhöhung.

Daraus:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
Molekelgewicht	250	256

Chromsalz, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.

Heizflüssigkeit: Amylbenzoat; Constante: 1240.

0.0102 g Substanz ergaben 36 mm Paraffinöl Druckerhöhung.

¹ Monatshefte für Chemie, November 1899, zweite Mittheilung.

Daraus:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$
Molekelgewicht	351	349

Manganiacetylaceton, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.

Heizflüssigkeit: Amylbenzoat; Constante: 1240.

0.0147 g Substanz ergaben 53 mm Paraffinöl Druckerhöhung.

Daraus:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$
Molekelgewicht	344	352

Zinkacetylaceton, $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$.

I. Heizflüssigkeit: Amylbenzoat; Constante: 1240.

0.0112 g Substanz gaben 102 mm Paraffinöl Druckerhöhung.

Daraus:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
Molekelgewicht	136	263

II. Heizflüssigkeit: Äthylbenzoat, Siedepunkt: 213° C.; Constante: 1222.

0.0140 g Substanz ergaben zunächst 60 mm, dann nach circa 10 Minuten Constanz 115 mm Paraffinöl Druckerhöhung.

Daraus:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
Molekelgewicht { für 60 mm	261	263
für 115 mm	137	

Das Zinksalz dissociirt im Amylbenzoat als Heizflüssigkeit sogleich und zeigt die Hälfte des Molekelgewichtes an; bei Anwendung von Äthylbenzoat erfolgt die Dissociation erst nach circa 10 Minuten.

Der Versuch, die Dampfdichte des Molybdänsalzes zu bestimmen, gelang nicht, da sich das Salz zersetzt und ein zu hohes Resultat gibt.

Herr Dr. Leopold Kohn hatte die besondere Liebenswürdigkeit, mir für diese Bestimmungen den Apparat zur Verfügung zu stellen und mir durch werthvolle Rathschläge an die Hand zu gehen, wofür ich ihm, sowie Herrn Ernst v. Lieben für die Beistellung der Leiser'schen Quecksilberluftpumpe meinen wärmsten Dank sage.

Während ich mit der Niederschrift dieser Arbeit, deren experimentelle Ausführung mit Ende Juli d. J. abschloss, beschäftigt war, bekam ich eine Arbeit der Herren G. Urbain et A. Debierne: Sur quelques acétylacétones,¹ zu Gesichte. Die Autoren stellten einige, auch von mir beschriebene Salze — wenn auch auf verschiedenen Wegen — dar, so das Ferri-, Mangani-, Cobalti-, Chromi- und Aluminiumsalz des Acetylacetons. Die Genannten konnten die Dampfdichten der gefundenen Acetylacetone wegen ihrer theilweisen Zersetzung beim Versuche, sie zu verflüchtigen, nicht feststellen, was mir, wie ich oben gezeigt habe, durch Anwendung eines guten Vacuums gelungen ist.

Zum Schlusse erfülle ich mit grosser Freude die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Dr. Adolf Lieben für die stete Förderung meiner Arbeit durch Rath und That meinen tiefgefühlten, innigsten Dank auszusprechen.

¹ Comptes rendus, 1899, second semestre, CXXIX, p. 302.

Über einen neuen aromatischen Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{18}$ aus Erdölen

von

dipl. Chem. Josef Klaudy und Dr. Isidor Fink.

Aus dem Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. December 1899.)

I.

Bei der Raffination des galizischen und russischen Erdöles in den österreichischen und ungarischen Mineralölraffinerien beobachtet man, gleichwie dies nach der Literatur bei der Destillation des Braunkohlentheers, sowie jener des deutschen, amerikanischen und japanischen Erdöles der Fall ist, in den Helmen und Abzugsröhren mancher Destillirblasen eigenthümliche Sublimate, welche gemeinlich als rothes Pech bezeichnet werden, bald fester, bald weicher sind und in der Regel eine klebrige Beschaffenheit haben. Sie bilden ein lästiges Abfallsproduct, welches sich nicht einmal leicht verheizen lässt, da es am Roste schmilzt und abtropft; daher wird es zumeist auf Halden geführt oder vergraben.

Beobachtet man die Bildungsbedingungen solcher Sublimate näher, so findet man, dass sie stets in jenen Apparaten auftreten, welche hoch erhitzte, trockene Metallflächen und gleichzeitig einen hochsiedenden, zähen und daher nur schwer strömungsfähigen Inhalt besitzen. Da diese Bedingungen aber gerade jene sind, welche die sogenannten pyrogenen Zersetzungen organischer, flüchtiger Stoffe begünstigen, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass auch die Bildungen des rothen Peches durch pyrogene Zersetzungen bedingt sind. Wir wollen an Stelle dieses Ausdruckes die Bezeichnung »pyrogene

Processe« gebrauchen, denn uns scheint es, dass die unter den genannten Bedingungen vor sich gehenden Vorgänge zweierlei, und zwar entgegengesetzter Art sind. In der Hauptsache können wir zwischen einem zersetzenden oder analytischen und einem aufbauenden oder synthetischen Process unterscheiden.

Der primäre Vorgang, die pyrogene Bildung von Dämpfen aus der zähen Flüssigkeit, ist ein zersetzender, denn bei diesem bilden sich stets niedermoleculare Producte und meist sogar reichlich kohlenstoffärmste. Im gegebenen Falle der Petroleumrückstandsdestillation entstehen nachweislich beträchtliche Mengen leichtflüchtiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe (Gase, Gasoline, Benzine und Kerosene), aber auch nicht unbedeutende Mengen aromatischer, wie besonders Benzol, Toluol etc. Der Nachweis des beträchtlichen Gehaltes der aus Rückständen gecrackten Gasoline und Benzine an Benzol (respective auch die Gewinnung des Benzols) kann nach unseren Versuchen am besten dadurch bewerkstelligt werden, dass man die Proben mit circa 20% concentrirter Schwefelsäure schüttelt und sodann einige Tropfen concentrirter Salpetersäure zusetzt. Nach kurzer Zeit verdünnt man mit Wasser und lässt vollständig klären. Es bilden sich drei Schichten, indem zwischen der verdünnten Säure und dem Kohlenwasserstoff eine braune ölige Schichte von intensivem Nitrobenzolgeruch entsteht. Wäscht man dieselbe im Scheidetrichter mit Wasser aus und lässt sie dann ab, so krystallisirt sie in der Kälte und kann als Dinitrobenzol identificirt werden.

Der secundäre Vorgang, die Veränderung der Dämpfe bei der Berührung mit den glühenden Wänden ist aber im Principe ein synthetischer. Treffen leichte Kohlenwasserstoffe allein oder gemischt auf glühende Wände, oder werden sie durch ein glühendes Rohr geführt, so bilden sich unter Wasserstoffabscheidung hochmoleculare Kohlenwasserstoffe (beziehungsweise kohlenstoffreichere). So entsteht z. B. aus Äthylen, sowie sogar aus Alkoholen und Äther — Acetylen, aus Acetylen, Terpentinöl oder Petroleum wieder Benzol, Styrol, Naphtalin, Reten etc. Diese Erscheinungen spielen bei der Leuchtgasbereitung, insbesondere beim Holzgase eine gewisse Rolle, wie

Pettenkofer 1849 praktisch bewiesen hat. Sie scheinen aber die Hauptrolle zu spielen bei der Bildung des rothen Peches. Nach den Untersuchungen von Schmidt, Schultz, Berthelot, Graebe und Anderen aggregiren sich nämlich die aromatischen Kohlenwasserstoffdämpfe immer weiter, indem aus Benzol und Toluol z. B. Diphenyl $C_{12}H_{10}$, Diphenylbenzole $C_{18}H_{14}$, Triphenylen $C_{18}H_{12}$, Naphtalin $C_{10}H_8$, Anthracen und Phenantren $C_{14}H_{10}$, Dibenzyl $C_{14}H_{12}$, Benzerythren $C_{24}H_{18}$ etc. entstehen, so zwar, dass selbst an hochehitzten Helmen von Destillirblasen Condensate entstehen können, nämlich jener aromatischen Secundärproducte, welche entsprechend hohe Siedepunkte haben. Diese Condensate werden bis zu jenem Punkte im Abzugsrohre reichen, welcher bereits so kühl ist, dass sich an ihm schon eine Thauschichte flüssiger Condensate niederschlagen kann, welche dann lösend wirkt. Die Menge fester Condensate wird sich im Laufe des Betriebes durch Sublimation voraussichtlich vermindern, so zwar dass die praktische Ausbeute an solchen Condensaten, sowohl je nach dem Material zur Destillation, wie nach der Betriebsdauer (d. h. Destillationsgeschwindigkeit) und der Temperatur verschieden sein wird.

Natürlich könnten solche Sublimate auch primäre, unzersetzte Verdampfungsproducte oder Bildungen aus denselben an den glühenden Wänden enthalten. Solche hochsiedende feste Producte sind bekanntlich die Paraffine, deren Bildung insoferne gewiss auch als pyrogen zu bezeichnen ist, als sie im Rohöl als colloidale, im Destillate als krystallinische Substanz erscheinen. Die Paraffine sind aber leicht schmelzbar und dann sehr dünnflüssig, so dass sie in den hohen Temperaturen, welche an den Orten des Vorkommens des rothen Peches herrschen, abrinnen werden. Sie kamen in den von uns beobachteten Sublimaten auch thatsächlich nicht vor.

Bildungen rothen Peches treten in der Praxis namentlich in den Helmen und Abzugsröhren der sogenannten Crackkessel auf, d. i. in jenen Apparaten, deren technologische, d. h. Constructions- und Betriebsbedingung, die möglichste Förderung der pyrogenen Zersetzungen zwecks Erhöhung der Kerosenausbeute enthält, und zwar nur dann, wenn der Inhalt bis zur Coksbildung abgetrieben wird.

Wir stellten uns nun zur Aufgabe, die Beschaffenheit des beim Cracken entstehenden rothen Peches aus den österreichisch-ungarischen Petroleumraffinerien genau festzustellen.

Das Materiale und die entgegenkommendste Unterstützung fanden wir theils in der Apollo-Mineralölraffinerie in Pressburg, theils in der Mineralölraffinerie der Actiengesellschaft Wien-Floridsdorf.

Die Sublimate in den Helmen der Crackkessel erscheinen theils hellgelb, theils grün und im letzteren Falle oft wie krystallinisch. Die Farben erhalten sich jedoch beim Erkalten nicht und übergehen nach kurzer Zeit in braungelb. Eigens ausgesuchte grüne Theile wurden in Pressburg eines Tages verpackt und nach Wien gesandt, wo sie am zweiten Tage braungelb ankamen. Die Consistenz des rothen Peches ist selten fester, in der Regel die eines äusserst klebrigen Weichharzes. Auch das von uns zunächst bezogene, ganz frisch bereitete Materiale für unsere Untersuchungen war weich und klebrig.

Der Beschreibung unseres Untersuchungsverfahrens sei der Literaturnachweis vorangestellt, welcher auf die Arbeit Bezug haben konnte.

Berthelot 1856 und Graebe 1874 beschrieben bereits Zersetzungen von Benzol und Toluol in glühenden Röhren, welche Schmidt und Schultz (Lieb. Ann., 174 und 203, und Berl. Ber., 7) 1874—1880 weiter verfolgten, wobei sie auf den später zu erwähnenden Kohlenwasserstoff Benzerythren $C_{24}H_{18}$ und andere kamen.

Im Jahre 1879 kam Prunier (Ann. d. chim. et phys., V, 17) zuerst auf die letzten Antheile einer bis zur Coksbildung getriebenen Destillation amerikanischen Petroleums, wobei das Destillat als eine grünliche feste Masse beschrieben wurde, und isolirte unter anderem einen unwahrscheinlichen Kohlenwasserstoff $C_{24}H_8$.

Später, 1880, beschäftigte sich Burg mit den Producten, welche bei der Destillation des pechartigen Rückstandes des Braunkohlentheers und des Petroleums als letztes Product vor der Coksbildung auftreten und isolirte aus dem Destillate, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Cumol einen Kohlen-

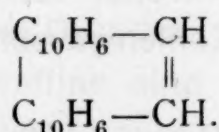
wasserstoff $C_{22}H_{14}$, den er Picen nannte (Berl. Ber., 13, 1834). Er beschrieb denselben als grosse, blau fluorescirende, farblose Blättchen vom Schmelzpunkte $345^{\circ} C$. und einem Siedepunkte von $520^{\circ} C$. Er ist in kochendem Benzol und Chloroform wenig löslich. In Vitriolöl löst er sich mit grüner Farbe.

Graebe und Walter (Berl. Ber., 14, 175) stellten im folgenden Jahre, 1881, dasselbe Picen aus californischem Rohöle her.

Im Jahre 1885 erhielten Divers und Nakamura aus den letzten Antheilen des Petroleums von Sagara in Japan (J. of chem. Soc., 47, 925) einen Kohlenwasserstoff $(C_4H_3)_x$ vom Schmelzpunkt $285^{\circ} C$., welcher kleine, in Chloroform, Ligroin, Benzol etc. lösliche Krystalle bildete.

Markownikow (Lieb. Ann., 234) isolirte im Jahre 1886 aus dem Petroleum von Baku aromatische Kohlenwasserstoffe vom Siedepunkte $245-255^{\circ} C$. und der Formel $C_{11}H_{12}$ und $C_{12}H_{14}$.

Die interessanteste Arbeit auf dem Gebiete ist als Fortsetzung der Mittheilung von E. Bamberger auf der Naturforscherversammlung in Wiesbaden im Jahre 1887 in Lieb. Ann., 284, 52 vom Jahre 1895 von E. Bamberger und F. Chattaway unter dem Titel »Über das Picen« erschienen, in welcher die Burg'sche Formel $C_{22}H_{14}$ bestätigt und die Constitution des Picens als $\beta\beta$ -Dinaphtylenäthylen sichergestellt wurde zu:



Auch wurden zahlreiche Picenderivate dargestellt und beschrieben.

Die Analysen ergaben:

• In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{22}H_{14}$	I.	II.	III.
C.....	94.95	94.74	94.77	94.87
H.....	5.05	5.11	5.21	5.20

Das Rohmaterial für diese Arbeiten bildeten die rothen Producte von der Destillation des Braunkohlentheers sächsischer Provenienz, welche zunächst auf 0° abgekühlt und gepresst wurden. (Sie mussten also sehr weich sein.) Der Rückstand wurde mit heissem Petroläther ausgewaschen und dann aus Cumol so lange umkrystallisirt, bis die Farbe gelb wurde und der Schmelzpunkt 300° C. erreichte. Nach weiterem zwölfmaligen Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt auf 342° C. und bildete die Substanz mikroskopische gelbliche Krystalle. Durch Sublimiren und nachher noch achtmaliges Umkrystallisiren wurde die Farbe weiss, und der Schmelzpunkt erreichte constant 350° C. Denselben Schmelzpunkt zeigte auch das durch Reduction seines Chinons erhaltene reinste Product.

Unsere Untersuchungen wurden wie folgt durchgeführt: Zunächst versuchten wir das harzige Rohproduct durch fractionirte Destillation zu trennen. Dabei zeigte sich, dass, abgesehen von rund 6% mechanisch eingeschlossenem Wasser, nur minimale Destillatmengen unter 500° C. übergingen. Bei dieser Temperatur erfolgte zunächst ein lebhaftes Sieden, dann unter Schäumen ein Dickerwerden. Schliesslich wurde die Substanz unter theilweiser Verkohlung fest und bildeten sich trockene Destillationsproducte. In kleinen Mengen trat auch ein hellgelbes Sublimat auf, dessen Menge aber nicht für eine Analyse genügte.

Die allenfalls mögliche Vacuumdestillation wurde nicht versucht und ein neuer Weg, der Trennungsversuche durch Lösungsmittel, betreten.

Zur Orientirung wurden hier Lösungsfractionen zum Vergleich ihrer Zusammensetzung, respective zur Constatirung ihrer eventuellen chemischen Verschiedenheit der Elementaranalyse in grosser Zahl unterworfen. Die wesentlichsten Versuche ergaben: Aceton, Chloroform, sowie nach dem Erwärmen Cumol, Petroleum etc. lösten die Substanz völlig auf. Der kleine Rückstand enthielt nur fremde Verunreinigungen. Die Petroleumlösung lässt auf Zusatz von Benzin-Benzol-

mischung einen gelben Niederschlag fallen, welcher nach dem Waschen mit dem Fällungsmittel ergab:

0.2541 g Substanz ergaben 0.8733 g CO_2 , entsprechend 0.23817 g C = 93.72% C und 0.1369 g H_2O , entsprechend 0.01522 g H = 5.99% H.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	93.72
H	5.99

Eine fractionirte Lösung gestattete Petroläther. Derselbe löste in der Kälte nur einen Theil, der zweite grössere Theil löste sich beim Kochen und nur ein sehr kleiner Rest (etwa 0.1%) blieb in Form graugrüner krystallinischer Blättchen auch beim Kochen ungelöst. Die Lösungen wurden eingedampft.

Die Analyse des in kaltem Petroläther löslichen Theiles, welcher eine braune klebrige Masse darstellte, ergab:

I. 0.2314 g Substanz ergaben 0.7963 g CO_2 , entsprechend 0.21719 g C = 93.86% und 0.1224 g H_2O , entsprechend 0.01361 g H = 5.88%.

II. 0.2111 g Substanz ergaben 0.7259 g CO_2 , entsprechend 0.19791 g C = 93.78% und 0.1136 g H_2O , entsprechend 0.01262 g H, entsprechend 5.98%.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C	93.86	93.78
H	5.88	5.98

Die Analyse des erst in heissem Petroläther löslichen Theiles, welcher eine weiche, krystallinisch scheinende Masse darstellte, ergab:

0.218 g Substanz ergaben 0.750 g CO_2 , entsprechend 0.20455 g C = 93.82% und 0.114 g H_2O , entsprechend 0.01266 g H = 5.81%.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	93·82
H	5·81

Aus der Lösung in heissem Petroläther schieden sich beim Erkalten an den Wänden kleine Krystallwärtchen von bräunlicher Farbe ab, deren Analyse ergab:

0·2215 g Substanz ergaben 0·7628 g CO₂, entsprechend 0·20801 g C = 93·91% und 0·1182 g H₂O, entsprechend 0·01313 g H = 5·93%.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	93·91
H	5·93

Der unbedeutende und wohl auch nicht reine Rückstand, der in heissem Petroläther unlöslich war, ergab aus Petroleum umkrystallisiert:

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C	92·43	92·38
H	5·72	5·71
O	1·85	1·91

Die weitere Reinigung unterblieb aus Materialmangel.

Verglich man die Zusammensetzung der verschiedenen Fractionen, so ergab sich dieselbe trotz der physikalischen Verschiedenheiten der Producte als übereinstimmend und führt dieselbe zur Formel (C₄H₃)_x, wie folgende Zusammenstellung lehrt:

In 100 Theilen:

	Berechnet für (C ₄ H ₃) _x	Gefunden
C	94·12	93·72 bis 93·91
H	5·88	5·81 » 5·99

Auch die chemischen Eigenschaften der Fractionen waren, soweit dieselben verglichen wurden, übereinstimmende. Alle Fractionen gaben ähnliche Nitroproducte, Bromsubstitutionsproducte, Sulfosäuren, Chinone etc., jedoch gestattete kein Derivat die Herstellung wohlcharakterisirter krystallisirender Producte.

Da trat nun, während die Untersuchungen monatelang fortgeführt wurden, eine selbstthätige Umwandlung des Ausgangsmaterials ein, wodurch die Untersuchungen eine neue Richtung gewannen.

Das ursprünglich klebrige Product wurde allmählig härter (nach einem Jahre sogar spröde) und gab nach sechs Monaten die Lösung desselben in heissem Benzol oder Essigäther beim Erkalten deutliche Krystalle, welche sich durch Umkrystallisiren leicht in grosse, gelbe, grün fluorescirende Blätter verwandeln liessen.

Die gereinigten Krystalle wurden analysirt.

- I. 0.1821 g Substanz ergaben 0.6269 g CO₂, entsprechend 0.171 g C = 93.90% und 0.0962 g H₂O, entsprechend 0.0107 g H = 5.87%.
- II. 0.1816 g Substanz ergaben 0.6387 g CO₂, entsprechend 0.1742 g C = 93.86% und 0.099 g H₂O, entsprechend 0.011 g H = 5.93%.

In 100 Theilen:

	Berechnet für (C ₄ H ₃) _x	Gefunden	
		I.	II.
C	94.12	93.90	93.86
H	5.88	5.87	5.93

Die Mutterlauge von der Krystallisation dieses Körpers wurde eingedampft und zeigte auch ein wesentlich anderes physikalisches Verhalten als die frische Rohsubstanz. Sie ergab einen dunkelbraunen, kaum klebrigen und auffallend stark elastischen Rückstand, der langsam weiter erhärtete. Die Analyse der Mutterlauge ergab:

0·2701 g Substanz ergaben 0·928 g CO₂, entsprechend 0·253 g C = 93·67%, und 0·1448 g H₂O, entsprechend 0·0161 g H = 5·96%.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	93·67
H	5·96

Auch diese Fractionirung der gealterten Substanz ergab sonach Fractionen gleicher procentischer Zusammensetzung unter sich und mit den Fractionen des frischen Materiales. Es tauchte nach diesem Resultate die Frage zunächst auf, ob Polymerisationen den Veränderungen zu Grunde liegen, und wurden zu diesem Zwecke sowohl von dem erhärteten Rohproduct, als von den Krystallen und von der Mutterlauge Moleculargewichtsbestimmungen in dem von Mautner modificirten Beckmann'schen Apparate, durch die Bestimmung der Gefrierpunkterniedrigung der Naphtalinlösung der Producte, ausgeführt.

- I. 15·3543 g Naphtalin und 1·251 g Rohproduct ergaben 1·95° C. Depression.
- II. 15·5653 g Naphtalin und 0·9755 g Krystalle ergaben 1·40° C. Depression.
- III. 17·9734 g Naphtalin und 1·4729 g Mutterlauge ergaben 2° C. Depression.

Daraus berechnet sich:

Berechnet für	Gefunden		
$C_{24}H_{18} = (C_4H_3)_6$	I.	II.	III.
306	292	314	286

Sämmtliche Producte entsprechen daher der Formel C₂₄H₁₈, und sind Polymerisationen nicht die Ursache ihrer Verschiedenheiten und Veränderungen. Es könnte nunmehr eine chemische Isomerie die Ursache der letzteren sein. Gegen eine solche sprach entschieden das gleiche chemische Verhalten der Fractionen (abgesehen davon, dass die weichen

Producte scheinbar rascher reagiren) und die leichte, von selbst erfolgende Umwandlung. Es bleibt allenfalls auch die Möglichkeit, dass etwa verschiedene, in der Zusammensetzung sehr ähnliche Kohlenwasserstoffe gemischt vorhanden sind, welche die Krystallisation eines derselben sehr verzögern, wie dies öfters beobachtet wurde. Uns will es scheinen, dass es sich im vorliegenden Falle aber um eine Polymorphie, respective Dimorphie handelt, und zwar um jene Art, welche von Lehmann (Molecularphysik, 1888) als Monotropie bezeichnet wurde, d. h. um eine Art physikalischer Isomerie zweier Formen desselben chemischen Individuums $C_{24}H_{18}$, bei welcher nur eine Form beständig ist, wie dies bei den von Zincke (Berl. Ber., 4, 576) dargestellten Benzophenonen zutrifft, und bei welcher daher keine Umwandlungstemperatur besteht. Zutreffender wäre noch der Vergleich mit dem zähen, amorphen Schwefel, welcher mit seiner beständigen rhombischen Krystallform ein Gleichgewicht nicht zu bilden vermag, sondern allmähig in diese übergeht. Auch im vorliegenden Falle liegt eine Mischung einer flüssigen, amorphen Phase mit einer festen, krystallisierten Phase vor, wobei die letztere allein beständig ist. So wie beim Schwefel die Umwandlungsgeschwindigkeit desto kleiner ist, je höher der geschmolzene Schwefel vor dem Erkalten erhitzt war und je tiefer die herrschende Temperatur, beziehungsweise der Abstand derselben vom Schmelzpunkte des Schwefels ist, wobei Verunreinigungen und die Zähigkeit des amorphen Schwefels überhaupt die Umwandlung verzögern, wird dies wahrscheinlich auch hier zutreffen. Aus dem Umstande, dass das Product im Crackkessel gewiss hoch überhitzt gewesen ist, ferner die gewöhnliche Temperatur von dem hohen Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffes sehr weit absteht, Verunreinigungen gewiss vorkommen und die Zähigkeit eine sehr bedeutende ist, erklärt sich dann die ausserordentlich geringe Umwandlungsgeschwindigkeit sehr leicht.

Dass überhaupt, wenn unsere Annahme zutrifft, beim plötzlichen Abkühlen des Sublimates wesentlich die amorphe, metastabile Form entsteht, ist nach dem Gesetze der Umwandlungsstufen (Ostwald, Allg. Chem., II., 2., S. 444, 1898) einleuchtend. Es hat dies eben denselben Grund wie die

Erscheinung, dass beim Abschrecken geschmolzenen Schwefels die zähe Form entsteht, nämlich den, dass stets die unbeständigste Form zunächst auftritt, um erst mit der Zeit in beständige Formen überzugehen.

Die zahlreichen untersuchten Fractionen des Kohlenwasserstoffes $C_{24}H_{18}$ wären unserer Ansicht nach nichts anderes, als schwankende Mischungen der amorphen mit der krystallisirten Phase.

Nach dieser Klarlegung unserer Anschauungen über die Veränderungen der Substanz mit der Zeit, traten wir an die Mineralöl-Raffinerien mit dem Ersuchen heran, uns solches Materiale ausgraben zu lassen, welches vor Jahren erhalten worden war. Im Besitze dieses, constatirten wir, dass es ohne weiters Krystallausbeuten bis zu 10% ergibt, ebenso wie solche seltenere Fractionen des Grossbetriebes, welche von vorneherein hart waren. Die Krystallausbeute entspricht aber durchaus nicht dem wirklichen Gehalte an fester Phase. Die Versuche lehrten nämlich, dass die krystallisirten Producte desto schwerer in Benzol etc. löslich wurden, je reiner sie geworden waren, woraus hervorging, dass die Gegenwart der amorphen Phase die Löslichkeit erhöhte. Umgekehrt hinderte demnach die amorphe Phase die Krystallisation, und zwar wird eine gewisse Menge dieser Phase eine bestimmte Menge fester Phase an der Krystallisation genau so verhindern, wie etwa der Nichtzucker den Zucker in der Melasse. Aus einem Gemenge beider Phasen wird also nur ein Theil krystallisirbar sein, welcher desto grösser sein wird, je weniger flüssige Phase zugegen war, und aus einem nicht mehr krystallisirenden Gemenge können Krystalle dann wieder gewonnen werden, wenn man, wie bei der Melasse, Nichtzucker entfernt, oder, wie im vorliegenden Falle, wenn sich die flüssige Phase selbst allmähig zerstört. Diese Erwägungen machten uns die Vorgänge bei der beschriebenen Untersuchung des Rohproductes vollkommen verständlich, sie liessen es uns aber auch als zwecklos erscheinen, die flüssige Phase, den amorphen Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{18}$, zu beschreiben, weil eine solche flüssige Phase im reinen Zustande zeitlich nicht existenzfähig wäre.

II.

Der Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{18}$, welchen wir vorläufig als Cracken bezeichnen wollen, bildet gelbe, grün fluorescierende Blättchen. Nach fünfzehnmaligem Umkrystallisiren aus Benzol zeigte es einen Schmelzpunkt von $308^{\circ} C.$ (uncorr.). Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei circa $500^{\circ} C.$ unter Zersetzung. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt Cracken, indess zersetzt sich die schmelzende Substanz zum Theil. Das Sublimat hat die gleiche Zusammensetzung und den gleichen Schmelzpunkt wie das aus Lösungen krystallisirte Cracken.

In Alkohol ist Cracken sehr wenig löslich. Von kochendem Essigäther, Benzol, Petroläther, Eisessig wird es gelöst. Beim Erkalten krystallisirt es aus. Petroleum, Cumol und andere schwere Kohlenwasserstoffe lösen es in der Wärme leicht. Beim Erkalten bleibt es reichlich gelöst. Leicht lösen es schon in der Kälte Aceton und Chloroform.

Concentrirte Schwefelsäure löst reines Cracken unter Bildung von Sulfosäuren mit tiefblauer Farbe, im geringsten unreines aber grün. Brom bildet ein Substitutionsproduct $C_{24}H_{16}Br_2$, Chromsäure und Eisessig liefern ein Chinon $C_{24}H_{16}O_2$, Salpetersäure greift das Cracken sehr leicht an und gibt je nach der Concentration ein Di- oder ein Tetra-Nitroproduct $C_{24}H_{16}(NO_2)_2$ und $C_{24}H_{14}(NO_2)_4$, welches durch Alkalien zu einem Phenol denitrirt wird.

Dibromcracken $C_{24}H_{16}Br_2$, entsteht beim allmäligen Eintragen der berechneten Brommenge in die Lösung des Crackens in Chloroform. Das Reactionsproduct wird am Wasserbad verdampft und der Rückstand aus Äther umkrystallisirt.

- I. 0.104 g Substanz gaben, mit CaO geglüht und mit $AgNO_3$ gefällt, 0.08434 g AgBr, entsprechend 0.03588 g Br = 34.42%.
 - II. 0.0951 g Substanz gaben, ebenso behandelt, 0.07715 g AgBr, entsprechend 0.0328 g Br = 34.51%.
- 0.221 g Substanz gaben 0.4997 g CO_2 , entsprechend 0.13628 g C = 61.62% und 0.0702 g H_2O , entsprechend 0.0078 g H = 3.53% H.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{24}H_{16}Br_2$	Gefunden	
		I.	II.
Br	34·76	34·42	34·51
C	61·80	61·62	
H	3·44	3·53	

Kleine dunkelgelbe Krystallblättchen. Schmelzpunkt $141^{\circ}C$.

Crackenchinon $C_{24}H_{16}O_2$ entsteht durch Eintragen von Cracken in siedenden Eisessig und allmählichem Zusatze einer Lösung von Chromsäure in Eisessig, während acht Stunden am Rückflusskühler. Die heiss filtrirte Flüssigkeit gibt beim Erkalten Kryställchen des Chinons, welche mit Sodalösung gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt werden.

0·1625 g Substanz gaben 0·509 g CO_2 , respective 0·1387 g $C = 85·36\%$ und 0·0684 g H_2O , entsprechend 0·0076 g $H = 4·69\%$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{24}H_{16}O_2$	Gefunden
C	85·71	85·36
H	4·76	4·69
O	9·53	9·95

Das Chinon bildet dunkel ziegelrothe, mikroskopische Krystalle vom Schmelzpunkt $208^{\circ}C$. Ziemlich leicht löslich in Eisessig. Löslich in concentrirter Salpetersäure, fällt durch Wasser wieder heraus. Gibt mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat die Farbenreaction der ringförmigen Orthodiketone nach Bamberger.

Dinitrocracken $C_{24}H_{16}(NO_2)_2$ entsteht beim Eindampfen des Crackens mit verdünnter Salpetersäure 1·2 am Wasserbade bis zur Trockene und Umkrystallisiren aus Aceton.

I. 0·165 g Substanz gaben bei 754 mm und $23^{\circ}C$. $10·4 cm^3$
 $N = 0·012272 g N = 7·44\%$.

II. 0·182 g Substanz gaben bei 754 mm und $23^{\circ}C$. $11·1 cm^3$
 $N = 0·013098 g N = 7·19\%$.

0·201 g Substanz gaben 0·5349 g CO_2 , entsprechend 0·1459 g
 $\text{C} = 72·58\%$ und 0·0749 g H_2O , entsprechend 0·008322 g
 $\text{H} = 4·14\%$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}(\text{NO}_2)_2$	Gefunden	
		I.	II.
N.....	7·07	7·44	7·19
C.....	72·73	72·58	—
H.....	4·05	4·14	—

Dunkelgelbes Pulver. Verpufft beim Erhitzen unter Hinterlassung von Kohle. In Alkalien löslich mit brauner Farbe unter Bildung von Dioxycracken $\text{C}_{24}\text{H}_{16}(\text{OH})_2$.

Tetranitrocracken $\text{C}_{24}\text{H}_{14}(\text{NO}_2)_4$ entsteht beim Auflösen von Cracken in concentrirter Salpetersäure und Auskrystallisirenlassen der heissen Lösung oder durch Ausfällen der Lösung mit Wasser.

I. 0·2406 g Substanz gaben bei 746 mm und 21° C. 24·6 cm^3
 $\text{N} = 0·02748$ g $\text{N} = 11·42\%$.

II. 0·2515 g Substanz gaben bei 746 mm und 21° C. 26 cm^3
 $\text{N} = 0·029042$ g $\text{N} = 11·56$.

0·2419 g Substanz gaben 0·5238 g CO_2 , entsprechend 0·14286 g
 $\text{C} = 59·04\%$ und 0·1635 g H_2O entsprechend 0·00706 g
 $\text{H} = 2·92\%$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{14}(\text{NO}_2)_4$	Gefunden	
		I.	II.
N.....	11·52	11·42	11·56
C.....	59·25	59·04	—
H.....	2·87	2·92	—

Hellgelbes Pulver. Löst sich leicht in Aceton und Chloroform. Löslich in kochender Salpetersäure und in Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf. Beim Verdünnen mit Wasser fällt es wieder heraus. Es schmilzt leicht unter 100° und verpufft, weiter erhitzt, heftig unter Hinterlassung von Kohle. Alkalien lösen mit dunkelbrauner Farbe unter Denitrirung. Reductionsversuche gelangen derzeit nicht.

Dioxycracken $C_{24}H_{16}(OH)_2$ entsteht durch Denitrirung des Dinitrocrackens mit Natronlauge in der Wärme und Fällung der alkalischen Lösung mit einer verdünnten Säure.

0·1856 g Substanz gaben 0·5783 g CO_2 , entsprechend 0·15772 g C = 84·98%, und 0·0900 g H_2O , entsprechend 0·0100 g H = 5·38%.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{24}H_{16}(OH)_2$	Gefunden
C.....	85·21	84·98
H	5·33	5·38

Braune, amorphe Masse. Löslich in Alkohol mit dunkelbrauner Farbe.

Weitere Untersuchungen sind im Gange und bleiben vorbehalten.

III.

Bezüglich der Natur des Kohlenwasserstoffes »Cracken« steht nach den Ergebnissen der Untersuchung fest, dass das Cracken nicht mit Burg's Picen identisch ist, denn 1. schmilzt Cracken bei 308° C., Picen bei 350° C., Dibromcracken bei 141° C. und Dibrompicen bei 295° C. 2. Ist reinstes Cracken gelb, Picen dagegen farblos. 3. Sind die Löslichkeitsverhältnisse andere, indem Cracken im Allgemeinen leichter löslich ist als Picen und 4. ist die elementare Zusammensetzung unzweifelhaft verschieden, und finden sich im Cracken zwei CH_2 -Gruppen mehr enthalten. Wir verschafften uns Original-Picen aus Braunkohlentheer und unternahmen eine Controlanalyse, welche ergab:

0·2410 g Substanz gaben 0·835 g CO_2 , entsprechend 0·2277 g N = 94·48%, und 0·1080 g H_2O , entsprechend 0·012 g H = 4·98%.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{22}H_{14}$	Gefunden
C.....	94·96	94·48
H	5·04	4·98

Dementgegen ist das gefundene Maximum und Minimum der Bestandtheile des Crackens, wie aus sämtlichen Analysen hervorgeht.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{24}H_{18}$	Gefunden
C	94·12	93·67 bis 93·91
H	5·88	5·87 » 5·99

Ohne Zweifel steht aber das Cracken dem Picen sehr nahe, wenn es nicht gar ein homologer Kohlenwasserstoff (etwa Dimethylpicen oder Dinaphtylenbutylen) sein sollte. Dafür spricht die grosse Ähnlichkeit der Derivate und die ähnliche Provenienz.

Identisch mit unserem Materiale scheint jenes gewesen zu sein, welches Divers und Nakamura aus dem japanischen Petroleum erhielten. Die Formel $(C_4H_3)_x$ stimmt ebenso überein, wie das chemische Verhalten und die Löslichkeit, nur konnten die genannten Forscher vermuthlich das Cracken nicht rein erhalten, wofür die Angabe »kleine Krystalle« und der Schmelzpunkt $280-285^\circ C$. sprechen.

Sehr interessant ist die grosse Ähnlichkeit des Crackens mit dem von Schmidt und Schultz (Ann., 203) beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes eisernes Rohr nebst vielen anderen Kohlenwasserstoffen erhaltenen Benzerythren. Schmidt und Schultz beobachteten hiebei das Auftreten von Diphenyl, C_2H_2 , H_2S , Kohle, H und ein Gemenge hochsiedender Kohlenwasserstoffe, aus welchen schon früher Diphenylbenzole, ein dickes gelbes Öl, sowie ein bei 196° und ein bei 266° schmelzender Kohlenwasserstoff abgeschieden worden waren. Das über 254° siedende Rohproduct von der Diphenyldarstellung wurde fractionirt destillirt. Dabei ging über $360^\circ C$. ein hellgelbes Destillat über und nach diesem ein bräunlich gefärbtes, harzartiges Product, als beim stärksten Erhitzen letztes Destillat.

Dieses wurde mit Alkohol ausgekocht und der Rückstand mit heissem Benzol extrahirt. Die Benzollösung gab gegen

290° schmelzende Blättchen, deren Schmelzpunkt durch mehrmaliges Umkrystallisiren auf 307—308° C. stieg, um dann constant zu bleiben. Dieses sogenannte Benzerythren bildet farblose Blättchen, unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig, am besten löslich in heissem Benzol. Der Siedepunkt wird als sehr hoch bezeichnet. Alles dieses stimmt auch für Cracken, nur dass Cracken deutlich gelb ist. Die Lösung in Schwefelsäure wird als grün genannt, was beim Cracken nur dann zutrifft, wenn es etwas unrein ist.

Die Analysen führten Schmidt und Schultz zu folgenden Ergebnissen:

In 100 Theilen:

	Berechnet für			Gefunden	
	$C_{18}H_{12}$	$C_{24}H_{18}$	$C_{18}H_{14}$	I.	II.
C	94·74	94·11	93·91	93·51	93·61
H	5·26	5·89	6·09	5·99	5·97

Wegen des hohen Siede- und Schmelzpunktes hielten die Verfasser die Formel $C_{24}H_{18}$ für die wahrscheinlichste. In Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 1888, findet sich dazu noch die Bemerkung »vielleicht identisch mit Picen«. Dies glauben wir nicht.

Wir halten dafür, dass das synthetisch dadurch gewonnene Benzerythren, dass Benzoldämpfe durch ein glühendes eisernes Rohr geleitet und aus dem Reactionsproduct die höchst siedenden Antheile durch fractionirte Destillation in Form einer im rohen Zustande bräunlich gefärbten, harzartigen Masse gewonnen werden, welche aus Benzol Krystalle gibt, sowohl nach seiner Darstellungsmethode, welche eine Copie der Vorgänge im Crackkessel ist, als auch nach seiner Zusammensetzung und seinen beschriebenen Eigenschaften sehr ähnlich, vielleicht sogar identisch ist mit Cracken.¹ Der directe Vergleich war uns bisher bei den minimen Ausbeuten der Schmidt-Schultz'schen

¹ Sollte sich die Identität herausstellen, so hielten wir dennoch den Namen »Cracken« für bezeichnender.

Synthese unmöglich auszuführen. Die Untersuchungen über die Constitution des Crackens sind im Gange.

IV.

Zum Schlusse soll auch darauf hingewiesen werden, dass das Cracken eine gewisse industrielle Bedeutung erlangen kann, wenn 1. es gelingen sollte, ein technisch brauchbares Crackenderivat herzustellen, und 2. grössere Mengen davon am österreichisch-ungarischen Markte zu haben wären. Die jährliche Production hängt allerdings von schwankenden kaufmännischen Berechnungen ab und setzt voraus, dass 1. überhaupt die Crackarbeit in Folge niedriger Rückstands- und hoher Kerosen- und Benzinpreise lohnt, und dass 2. bis zu Coks und nicht nur bis zu Asphalt gearbeitet wird, was wieder eine Preisfrage ist.

Unter zeitweise eintretenden Umständen können aber beträchtliche Mengen des rothen Peches zu haben sein.

Über Hexäthylidentetramin

von

Dr. Richard Kudernatsch.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Jänner 1900.)

Bisher schien der Formaldehyd in seinem Verhalten gegen Ammoniak eine Ausnahmstellung gegenüber den anderen Aldehyden einzunehmen, da von diesen noch keine Verbindung beschrieben wurde, welche dem Hexamethylentetramin entspräche. Es ist mir nun gelungen, aus Aldehydammoniak neben den von Schiff¹ beschriebenen amorphen Basen eine krystallisierte darzustellen, die sich nach ihrem Verhalten als ein Homologes des Hexamethylentetramins betrachten lässt. Für eine Entscheidung zwischen den zahlreich vorgeschlagenen Formeln² des letzteren gab meine Arbeit keinen sicheren Anhalt.

Darstellung des Hexäthylidentetramins.

Je 20 g Aldehydammoniak werden mit 100 cm^3 starken, wässerigen Ammoniaks (20percentig) in starkwandige Einschmelzröhren eingeschlossen und durch 3—4 Stunden auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigt sich in den Röhren kein Druck, die Flüssigkeit ist rothbraun gefärbt und hat zahlreiche ölige Tropfen ausgeschieden, welche allmählich zu Boden sinken. Diese bestehen aus den von Schiff³ und Heintz und Wislicenus⁴ beschriebenen Zersetzungsproducten

¹ Schiff, Ann., Supplement 6, 1 ff.

² Zusammengestellt von Cohn, Journal für prakt. Chemie, [2], 56, 345.

³ Schiff, a. a. O.

⁴ Heintz und Wislicenus, Journal für prakt. Chemie, 76, 116.

des Aldehydammoniaks, die auch von v. Babo¹ erhalten wurden. Zum Theile sind diese Körper in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst, deren Färbung sie bewirken.

Hat man die Lösung auf dem Wasserbade bis zu Syrupdicke eingedampft, so erstarrt das Ganze beim Erkalten zu einem Krystallkuchen, der durch Absaugen oder Abpressen möglichst von den Mutterlaugen befreit wird, die die oben erwähnten amorphen Basen und nur Spuren des neuen Körpers gelöst enthalten. Dieser wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Wasser in farblosen monoklinen Säulen oder Nadeln vom Schmelzpunkte 96° erhalten, welche 6 Moleküle Krystallwasser enthalten, das sie im Vacuum über Schwefelsäure leicht abgeben, wobei sie undurchsichtig werden. Sie sind sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer in Chloroform und Benzol. Äther löst nur die wasserfreie Substanz.

Analyse und Moleculargewichtsbestimmung führen zu der hier angenommenen Formel $C_{12}H_{24}N_4$, der eines Hexäthylidentetramins. Es entsteht demnach das Äthylidendiamin und das Triäthylidendiamin, deren Bildung möglich wäre, nicht. Der neue Körper ist ein Homologes des Hexamethylentetramins, das Hexamethylhexamethylentetramin, und ist isomer mit dem Hexaäthylentetramin, dessen Beschreibung nach einer Angabe von Harries² in dem Nachlasse A. W. Hofmanns enthalten, bisher aber nicht veröffentlicht ist. Es ist mir deshalb unmöglich, Vergleiche zwischen den beiden Isomeren zu ziehen.

Zu den Analysen wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbrennungen mussten im geschlossenen Rohre gemacht werden, da die Substanz aus dem Schiffchen heraus sublimierte und bei der Zersetzung eine unverbrennliche Kohle zurückließ.

- I. 0.1580 g Substanz gaben 0.3732 g CO_2 und 0.1656 g H_2O .
- II. 0.1790 g gaben 0.4210 g CO_2 und 0.1780 g H_2O .
- III. 0.0863 g lieferten bei 16° und 729 mm Druck 19.3 cm³ Stickstoff, über Kalilauge gemessen.

¹ v. Babo, Journal für prakt. Chemie, 72, 88.

² Harries, Ann., 294, 350.

IV. 0.1495 g gaben bei 25° und 736 mm Druck 35.0 cm³ Stickstoff, ebenfalls über Kalilauge gemessen.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{12}H_{24}N_4$
	I	II	III	IV	
C	64.43	64.15	—	—	64.29
H	11.64	11.17	—	—	10.71
N	—	—	25.13	25.25	25.00

Moleculargewichtsbestimmung.

A. Gefriermethode. Wasser. $C = 19$.

Substanz	Lösungsmittel	Beobachtete Erniedrigung	Beobachtetes Moleculargewicht
0.0571 g	19.10 g	0.020°	284
0.1093 g	19.10 g	0.035°	311

Mittel 297. $C_{12}H_{24}N_4 = 224$, $C_{12}H_{24}N_4 \cdot 6H_2O = 332$.

Zu dieser Bestimmung wurde lufttrockene Substanz verwendet, zur folgenden krystallwasserfreie.

B. Siedemethode. Äther. $C = 21.1$.

Substanz	Lösungsmittel	Erhöhung des Siedepunktes	Beobachtetes Moleculargewicht
0.2955 g	30.39 g	0.060°	338
0.6695 g	30.39 g	0.170°	267
1.0740 g	30.39 g	0.288°	249

Mittel aus den beiden letzten Bestimmungen 258; berechnet 224.

Krystallwasserbestimmung.

I. 1.6470 g verloren 0.5355 g.

II. 1.6000 g verloren 0.5240 g.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{24}N_4 \cdot 6H_2O$
I	II	
32.52	32.75	32.53

Der Schmelzpunkt des wasserfreien Körpers wurde bei 102° gefunden. Er unterscheidet sich von dem krystallwasserhaltigen durch seine Löslichkeit in Äther. Beim Stehen der ätherischen Lösung an feuchter Luft fällt er unter Aufnahme

von Wasser wieder aus; desgleichen kann er der ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit Wasser entzogen werden.

Der neue Körper ist beständig gegen Lauge und verdünnte Säuren, mit welchen man ihn unverändert kochen kann. In concentrirter Salzsäure löst er sich äußerst schwierig, in Schwefelsäure ziemlich leicht unter Aufbrausen, wobei Geruch nach Aldehyd auftritt. Ebenso leicht erfolgt die Spaltung unter Bildung von Aldehyd und Stickstoff durch heiße Permanganatlösung fast augenblicklich, in der Kälte dagegen sehr langsam. Die gleiche Zersetzung erleidet er durch salpetrige Säure in Gegenwart von Mineralsäuren oder in der Hitze. Gegen Reductionsmittel ist er beständig.

Im Vergleiche mit dem Hexamethylenetetramin ist die Reactionsfähigkeit dieses Homologen ziemlich beschränkt. So gelang auf keine Weise die Sprengung der Kohlenstoff-Stickstoffbindungen durch Benzoylchlorid, die beim Hexamethylenetetramin zu schön charakterisierten Verbindungen führt.¹ Löst man wasserfreie Base in Äther und fügt Benzoylchlorid hinzu, so fällt unter ziemlich beträchtlicher Erwärmung ein weißes Pulver aus, das durch Wasser und Alkohol unter Bildung von salzsaurem Hexäthylidentetramin zersetzt, von sonstigen Lösungsmitteln aber nicht aufgenommen wird. Unter dem Mikroskope zeigen sich Krystallfragmente. Der Körper beginnt bei 160° weiße Dämpfe auszustoßen und verkohlt über 200° vollständig. Er enthält Chlor und scheint ein Additionsproduct von Hexäthylidentetramin und drei Molecülen Benzoylchlorid zu sein, wie eine Analyse des Rohproductes andeutet; der Fehlbetrag bei der Chlor- und Kohlenstoffbestimmung lässt sich durch Aufnahme von Wasser erklären.

I. 0·2100 g Substanz gaben 0·1270 g AgCl.

II. 0·1676 g Substanz gaben 0·3343 g CO₂ und 0·1615 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₁₂ H ₂₄ N ₄ ·3C ₆ H ₅ COCl
Cl	14·95	—	16·50
C	—	54·41	61·35
H	—	10·78	6·04

¹ Duden und Scharff, Ann., 288, 218.

Ebenso unerquickliche Ergebnisse hat die Einwirkung von Jodmethyl zur Folge. Bringt man die Base mit Methyljodid und Kaliumcarbonat unter Zusatz von wenig Wasser in ein Einschmelzrohr und erhitzt eine Stunde auf 100° , so ist fast alles Alkyljodid verschwunden und enthält das Rohr ein Haufwerk kleiner brauner Würfel. Beim Öffnen entweicht unter starkem Druck ein Gas, welches den bekannten Amingeruch zeigt. Die Krystalle konnten nicht aschenfrei erhalten werden, waren auch stets bräunlich gefärbt und rochen beim Erwärmen nach Amin. Eine Jodbestimmung ließ die Formel $C_{12}H_{24}N_4 \cdot CH_3J$ als wahrscheinlich annehmen.

0.2514 g des Körpers, im Vacuum getrocknet, gaben 0.1800 g AgJ, entsprechend 38.69% J, anstatt 34.70% der Formel.

Die angenommene Formel konnte durch die Analyse der auf folgendem Wege aschenfrei gewonnenen Doppelverbindung bestätigt werden. Erwärmt man die Base in Chloroformlösung oder fest mit einem Überschusse von Jodmethyl wenige Minuten bis zum Sieden, so bildet sich ein gelblichweißer Körper, der sich im Lichte allmählich braun färbt. Er ist sehr leicht löslich in Wasser oder heißem Alkohol und krystallisiert aus ersterem in kurzen Säulen, aus letzterem in feinen Nadeln, welche stets bräunlich gefärbt sind und keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigen. Bei wiederholtem Umkrystallisieren schwankte derselbe, der zugleich Zersetzungsproduct ist, zwischen 215° und 230° .

I. 0.2220 g Substanz gaben 0.2826 g CO_2 und 0.1520 g H_2O .

II. 0.1530 g Substanz gaben 0.2275 g CO_2 und 0.1305 g H_2O .

III. 0.1925 g Substanz gaben 0.1176 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{12}H_{24}NO_4 \cdot JCH_3$
C	43.48	40.56	—	42.62
H	7.66	9.53	—	7.38
J	—	—	33.01	34.70

Das Material für II stammte von einer anderen Darstellung.

Bei diesem Körper scheint die Anwesenheit des Jod die Ursache der leichten Zersetzlichkeit zu sein, denn die Base

bildet mit Jodlösung einen gelben Niederschlag, welcher sich sehr rasch dunkel färbt und verschmiert. Es gelang nicht, eines wohl gekennzeichneten Körpers habhaft zu werden.

Leicht erhältlich ist dagegen ein Additionsproduct mit Brom. Bringt man unter eine Glocke die Base neben Brom, so kann man beobachten, wie die Bromdämpfe von derselben verschluckt werden. Sie färbt sich ziegelroth und bückt zusammen. Frisch bereitet, entspricht der Bromgehalt einer Aufnahme von drei Molekülen Brom, von welchen eines beim Stehen an der Luft oder über Ätzkali leicht abgegeben wird.

I. 0·3755 g frisch dargestellten Körpers gaben 0·5876 g Ag Br.

II. 0·2657 g frisch dargestellten Körpers gaben 0·4160 g Ag Br.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{12}H_{24}N_3Br_6$
Br.....	66·60	66·63	68·18

1·3405 g Substanz verloren über Ätzkali bis zur Gewichtskonstanz 0·1330 g Br, entsprechend 9·92%. Für die Abgabe von Br_2 berechnen sich 22·72%, die Substanz hatte also, ehe sie zur Wägung kam, schon den größten Theil Brom verloren.

0·2320 g geben 0·3189 g Ag Br.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{12}H_{24}N_4Br_4$
Br.....	58·50	58·82

Beide Verbindungen, $C_{12}H_{24}N_5Br_6$ und $C_{12}H_{24}N_4Br_4$, lösen sich sehr leicht in Alkohol, schwerer in Wasser. Die wässrige Lösung riecht stark nach Brom und verschmiert sich beim Erwärmen, aus der alkoholischen scheidet sich nicht mehr der ursprüngliche Körper, sondern das bromwasserstoffsäure Salz der Base aus. $C_{12}H_{24}N_4Br_6$ zersetzt sich über 140° , ohne zu schmelzen, $C_{12}H_{24}N_4Br_4$ über 245° .

Salze des Hexäthylidentetramins.

Salzsaures Salz. Das salzsaure Hexäthylidentetramin erhält man leicht, wenn man die Base in Salzsäure löst und die Lösung zur Krystallisation eindampft, oder wenn man in

die alkoholische Lösung der Base Salzsäuregas einleitet, als weißen krystallinen Niederschlag. In Wasser ist es äußerst leicht löslich und scheidet sich beim Abdunsten der heiß gesättigten Lösung in farblosen monoklinen Säulen, welche, auf über 250° erhitzt, sich zu zersetzen beginnen, ohne zu schmelzen. An der Luft zieht das Salz Feuchtigkeit an und ballt sich zusammen.

Zu den Analysen wurde das Salz bei 100° getrocknet. Die Chlorbestimmungen wurden durch Glühen der Substanz mit Kalk ausgeführt.

- I. 0·1600 g gaben 0·2534 g CO_2 und 0·1217 g H_2O .
- II. 0·2254 g lieferten 0·2806 g AgCl.
- III. 0·3120 g lieferten 0·3928 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4 \cdot 3\text{HCl}$
C	43·20	—	—	43·18
H	8·51	—	—	8·09
Cl	—	30·71	31·13	31·39

Platinchloriddoppelverbindung. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes der Base wird mit einem Überschuß von Platinchlorid versetzt und über Kalk und Schwefelsäure abgedunstet. Das Doppelsalz krystallisiert in kurzen orangefarbenen Säulen, die, zerrieben, ein gelbes Pulver geben. Es löst sich nur in Wasser leicht, in Alkohol und Äther ist es unlöslich. Der Zersetzungspunkt liegt bei 200° .

- I. 0·5603 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·1863 g Platin.
- II. 0·0732 g Substanz, mit Kalk geglüht, gaben 0·1080 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$2[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4 \cdot 3\text{HCl}] \cdot 3\text{PtCl}_4$
Pt	33·25	—	34·77
Cl	—	36·53	38·05

Bromwasserstoffsäures Salz. Dieses wird, wie oben erwähnt, als weißer krystallinischer Niederschlag erhalten,

wenn man das Bromadditionsproduct der Base mit absolutem Alkohol kocht. Dasselbe löst sich zuerst auf, bald darauf beginnt die Ausscheidung des Salzes, welches abgesaugt und aus Wasser, in dem es sich sehr leicht löst, umkrystallisiert wird. Der Alkohol hinterlässt beim Verdunsten geringe Mengen eines amorphen Körpers. Das gereinigte Salz bildet kurze farblose Säulen, welche bei 244° unter Zersetzung schmelzen. Es ist unlöslich in den organischen Lösungsmitteln. Zur Analyse wurde der Körper bei 100° getrocknet.

- I. 0.2118 g Substanz gaben 0.2385 g CO_2 und $0.1420\text{ g H}_2\text{O}$.¹
- II. 0.2170 g Substanz gaben 0.2422 g CO_2 und $0.1235\text{ g H}_2\text{O}$.
- III. 0.2043 g Substanz gaben bei 23.5° C. und 732 mm Druck 22.1 cm^3 Stickstoff, über Kalilauge gemessen.
- IV. 0.2135 g lieferten 0.2577 g Ag Br .
- V. 0.2630 g lieferten 0.3159 g Ag Br .

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4 \cdot 3\text{HBr}$
	I	II	III	IV	V	
C	30.74	30.45	—	—	—	30.83
H	[7.51] ¹	6.37	—	—	—	5.78
N	—	—	11.76	—	—	11.99
Br	—	—	—	51.37	51.11	51.39

Einwirkung der salpetrigen Säure.

Wie schon oben bemerkt wurde, wird das Hexäthylidentetramin durch salpetrige Säure in der Hitze vollständig zerlegt: desgleichen bei Anwesenheit von Mineralsäuren, oder sogar bei langer Einwirkung der salpetrigen Säure in der Kälte. Es gelang jedoch, einen krystallisierten Körper unter folgenden Bedingungen zu erhalten:

Je 2 g der Base werden mit 4 g Natriumnitrit in 100 cm^3 Wasser gelöst, und die zur Zersetzung des Nitrits nothwendige Menge Essigsäure auf einmal zugesetzt. Nach wenigen Augenblicken ist die Lösung durch die Ausscheidung einer großen Menge weißer Kryställchen undurchsichtig geworden, und

¹ Bei dieser Bestimmung zeigten sich schon vor Beginn der Verbrennung der Substanz große Mengen Wasser im Rohre (Bajonettrohr).

wurden dieselben nunmehr rasch durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute an Rohproduct erreicht 60% des Gewichtes der angewendeten Base. Der ausgefallene Körper ist in den meisten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich; er löst sich spurenweise in Essigäther, etwas leichter in Benzol, am leichtesten noch in Chloroform. Von diesem benöthigt er in der Siedehitze das Hundertvierzigfache des Gewichtes. Beim Erkalten scheidet sich mehr als die Hälfte des Gelösten in durchsichtigen, schwach gelb gefärbten Krystallkörnern aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmilzt der Körper unter Zersetzung bei 212° , nachdem er bei 170° angefangen hat, sich braun zu färben.

Aus der Analyse berechnet sich als einfachster Ausdruck der Zusammensetzung des Körpers die Formel $C_{19}H_{35}N_{11}O_5$, die jedoch keine einfache Gleichung für seine Bildung aus $C_{12}H_{24}N_4$ und salpetriger Säure aufzustellen gestattet. Der Versuch, die Moleculargröße zu bestimmen, misslang, da der Körper sich anscheinend bei längerem Kochen in Chloroformlösung zersetzt. Die Lösung war nach Beendigung des Versuches stark gelb gefärbt.

- I. 0.2555 g Substanz gaben 0.4310 g CO_2 und 0.1730 g H_2O .
- II. 0.2450 g Substanz gaben 0.4125 g CO_2 . (Die Wasserbestimmung gieng verloren.)
- III. 0.2245 g lieferten 0.3790 g CO_2 und 0.1420 g H_2O .
- IV. 0.1505 g lieferten bei 24.5° und 739.5 mm Druck 42.6 cm^3 N.
- V. 0.1590 g lieferten bei 16° und 740 mm Druck 43.6 cm^3 N, in beiden Fällen über Kalilauge gemessen.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I	II	III	IV	V	$C_{19}H_{35}N_{11}O_5$
C	46.01	45.93	46.04	—	—	45.87
H	7.58	—	7.03	—	—	7.04
N	—	—	—	30.94	31.33	30.99

Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedemethode.

Chloroform. $C = 36.6$.

Substanz	Lösungsmittel	Erhöhung	Beobachtetes Moleculargewicht
0.2290 g	99.80 g	0.055°	153
0.5315 g	99.80 g	0.103°	185

Das berechnete Moleculargewicht ist 497.

Der Körper gibt die Liebermann'sche Nitrosoreaction in folgender interessanter Weise. Erwärmt man ihn mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade, so erhält man eine klare rothviolette Lösung, welche auf Zusatz von Natronlauge die schön blaue Färbung, das Kennzeichen der Nitrosokörper, gibt. Nach wenigen Minuten Stehens ist nur mehr an der Oberfläche der Flüssigkeit eine schmale blaue Zone vorhanden, während die übrige Lösung orangeroth gefärbt ist. Schüttelt man nun tüchtig durch, so kehrt die blaue Farbe wieder, um nach einiger Zeit von neuem zu verschwinden. Dieses Spiel lässt sich oft wiederholen. Der Mangel an Substanz verhinderte eine eingehendere Untersuchung der Erscheinung. Vermuthlich wird der Farbstoff durch den freigewordenen Aldehyd reducirt und durch den Luftsauerstoff wieder rückgebildet.

Durch Säuren wird das Nitrosoprodukt fast vollständig zerstört. Leitet man in eine eisgekühlte Chloroformlösung desselben trockenes Salzsäuregas, so tritt eine schwache Gasentwicklung ein, der dann eine Trübung folgt, bedingt durch Ausscheidung eines amorphen braunen Körpers. Die Zersetzung durch Schwefelsäure wurde quantitativ verfolgt, wobei das Gas zur Absorption von allenfalls gebildetem Stickstoffoxyd durch eine Eisenvitriollösung geleitet wurde. Diese blieb fast unverändert, demnach wird Stickoxyd nicht abgespalten.

0.1240 g Substanz gaben $28.5 \text{ cm}^3 \text{ N}$ bei 7° und 742.5 mm Druck über Kalilauge gemessen.

$\text{N} = 27.34\%$ gegenüber 30.99% Gesamtstickstoff.

Die Menge der verfügbaren Substanz reichte nicht aus, ein Reductionsproduct näher zu untersuchen, das bei Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf die Chloroformlösung des Körpers erhalten wurde. Leitet man in die Lösung nach dem Abfiltrieren von ausgeschiedenem Zinkacetat unter Eiskühlung Salzsäuregas, so fällt das salzsaure Salz der entstandenen Base als weißer krystallinischer Niederschlag aus, der mit Platinchlorid in wässriger Lösung keine Fällung gibt und bei $250\text{--}260^\circ$ verkohlt.

Von alkalischen Reductionsmitteln wird der Körper nicht angegriffen.

Das Hexäthylidentetramin unterscheidet sich vom Hexamethylentetramin dadurch, dass es Salze mit drei Molecülen Säure gibt, während von letzterem nur solche mit einem oder zwei¹ Molecülen Säure bekannt sind. Ferner unterscheiden sich die Halogenadditionsproducte durch ihre geringe Beständigkeit und den Mehrgehalt an Halogen. Vom Hexamethylenamin sind auch zwei Jodadditionsproducte dargestellt worden.² Die bemerkenswertesten Unterschiede bietet jedoch das Verhalten gegen Benzoylchlorid und gegen salpetrige Säure. Der neue Körper wird von ersterem gar nicht angegriffen, das Hexamethylentetramin bildet zwei verschiedene Derivate,³ die durch mehr oder weniger tiefgehende Spaltung des Molecüles entstehen. Desgleichen liefert letzteres mit salpetriger Säure leicht zwei Körper,⁴ der Abkömmling des Acetaldehyds nur schwierig einen, dessen Bildung unerklärlich ist. Im allgemeinen sind die Derivate des neuen Körpers leichter zersetzlich, er selbst beständiger als Hexamethylentetramin und dessen Abkömmlinge, indem er durch Säuren oder Alkalien nicht, dieses jedoch sehr leicht zersetzt wird. Nur gegen Permanganat erweist er sich unbeständig, ist auch nicht unzersetzt destillierbar.

Die Versuche sollen mit anderen Repräsentanten der Tetramine fortgesetzt werden.

¹ Moschatos und Tollens, Ann., 272, 273.

² Horton, Ber., 21, 1099 ff.

³ Duden und Scharff, Ann., 288, 218.

⁴ Grieb und Harrow, Ber., 21, 2737; Mayer, Ber., 21, 2883.

Über das Austrium

(vorläufige Mittheilung)

von

Richard Přibram.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Jänner 1900.)

Nach dem am 24. April 1886 erfolgten Tode E. Linnemanns wurde in seinem Nachlasse ein Manuscript mit dem Titel »Austrium, ein neues Element« vorgefunden, welches von F. Lippich in Prag der kaiserl. Akademie der Wissenschaften überreicht und dessen Inhalt in den Sitzungsberichten derselben, sowie in den Monatsheften publiciert wurde.¹

Aus dieser Publication geht hervor, dass Linnemann gelegentlich einer Untersuchung über die qualitative Zusammensetzung des Orthits von Arendal die Gegenwart eines neuen Metalles, welches er »Austrium« nannte, festgestellt zu haben glaubte.

Für dasselbe gibt er als charakteristisch zwei violette Linien an, welche er im Funkenspectrum der Chloridlösung erhielt, und deren Wellenlängen er mittels eines kleinen Steinheil'schen Apparates bestimmte. Es ergaben sich folgende Werthe:

$$\lambda_{\alpha} = 4165 \quad \text{und} \quad \lambda_{\beta} = 4030,$$

welche Zahlen auf die ersten drei Stellen genau sein sollen.

¹ Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. Wien, XCVI, II, 662—669 und Monatshefte für Chemie, VII (1886), 121—123.

Lecoq de Boisbaudran hat später¹ die Vermuthung ausgesprochen, dass das von Linnemann als Austrium bezeichnete Element mit dem Gallium identisch sei und dies damit begründet, dass die beiden von Linnemann näherungsweise gemessenen Linien mit den von Lecoq de Boisbaudran für das Gallium bestimmten

$$\lambda_{\alpha} = 4017.5 \quad \text{und} \quad \lambda_{\beta} = 4032$$

zusammenfallen.

Definitiv war die Frage damit allerdings nicht erledigt, und da ich vor einiger Zeit Veranlassung hatte, eine Partie Orthit zu verarbeiten, erschien es mir angezeigt, bei dieser Gelegenheit die Versuche Linnemanns zu wiederholen und festzustellen, ob und inwieweit etwa seine Annahme, es handle sich um ein neues Element, gerechtfertigt sei.

Zunächst hielt ich mich bezüglich der Abscheidung des fraglichen Elementes genau an das von Linnemann benützte Verfahren und gelangte dabei zu einer geringen Menge einer Substanz, welche bei der mit Hilfe eines Universalspectralapparates von Krüss vorgenommenen Untersuchung im Funkenspectrum zwei violette Linien ergab, deren Wellenlängen ziemlich mit den von Linnemann angegebenen übereinstimmten. Aus der Lösung dieser Substanz in Schwefelsäure konnte durch Kochen ein Sulfat gefällt werden, welches sich bei genauerer Prüfung als basisches Galliumsulfat erwies.

Eine eingehendere Untersuchung schien aber doch noch angezeigt und war namentlich deshalb geboten, weil nach Abscheidung des Galliumsulfates das Filtrat noch einen Rückstand ergab, dessen Verhalten die Gegenwart einer bisher unbekannten Substanz möglich erscheinen ließ. Selbstverständlich war es dabei von Interesse, die weiteren Studien mit demselben Material vorzunehmen, welches Linnemann bei seinen Versuchen gedient hatte, und es kam mir daher sehr zustatten, dass ich durch die Güte des Vorstandes des chemischen Laboratoriums der deutschen Universität in Prag, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, in den Besitz jenes Restes

¹ Comt. rend., 102, 1436.

von Orthit von Arendal gelangte, der von den Linnemannschen Untersuchungen noch im Prager Laboratorium zurückgeblieben war.

Allerdings waren das nur 6·5 kg, viel zu wenig, um an eine abschließende Untersuchung zu denken, aber ich entschloss mich doch, diese Partie gesondert zu verarbeiten, um zu sehen, ob auch in diesem Orthit die von mir neben dem Gallium vermuthete Substanz enthalten war. Die Erfahrungen, die ich inzwischen gesammelt hatte, bestimmten mich, das bisher befolgte Verfahren etwas abzuändern, und die Methode, welche schließlich zur Anwendung kam, möge hier kurz angedeutet werden.

Der Orthit wurde in feingemahlenem Zustande mit concentrirter Salzsäure aufgeschlossen, filtriert und ein Theil der vorhandenen Metalle zuerst aus saurer, dann aus neutraler Lösung in Form von Oxalaten gefällt. In dem Filtrat gab Ammoniak einen Niederschlag, welcher neben anderen Metallen Gallium enthielt. Dieser Niederschlag wurde nach dem entsprechenden Waschen in Salzsäure gelöst und die Lösung mit einem Überschuss von Kalilauge gefällt, wobei Eisen als Hydroxyd entfernt wurde. In der Lösung blieben Aluminium, Zink, Gallium und eventuell andere im Alkali lösliche Elemente. Durch Einleiten von CO_2 in diese Lösung entstand ein voluminöser weißer Niederschlag, der gesammelt und in Wasser suspendiert wurde. Durch Zusatz von Eisessig konnte der größte Theil des Aluminiums in Lösung gebracht werden; die nicht gelöste Partie sammelte man auf einem Filter, löste — nach dem Waschen — in Salzsäure auf, brachte diese Lösung zur Trockene und nahm den Rückstand in Wasser auf. Nach Zusatz von Natriumacetat wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Der erhaltene Sulfidniederschlag war gering; er wurde abfiltriert (1), das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht und neuerlich Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei eine reichliche Fällung entstand, in der noch Aluminium nachgewiesen werden konnte, das man durch Essigsäure zum größten Theil entfernte. Der ungelöst gebliebene Theil wurde mit Salzsäure abgeraucht, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Natriumsulfid gefällt (2).

In dem Filtrate von der Fällung mit Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung entstand durch Einleiten von CO_2 ein Niederschlag, welcher mit den mit 1 und 2 bezeichneten Fällungen vereinigt und in verdünnter Schwefelsäure gelöst wurde. Nach dem Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure wurden die Sulfate in einer größeren Menge Wasser aufgenommen und zum Sieden erhitzt, wobei sich Gallium als basisches Sulfat ausschied. Dieser Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet und möge im Folgenden als Präparat I bezeichnet werden.

Die von demselben abfiltrierte Flüssigkeit gab mit Ammoniak eine Fällung (Präparat II). Nach dem Abfiltrieren dieser Ammoniakfällung wurde eine Lösung erhalten, die nach dem Abdampfen noch einen Rückstand hinterließ, den ich als Präparat III bezeichne. Leider waren die Mengen dieser Präparate nicht groß genug, um weitere, schärfere Trennungen vorzunehmen. Um jedoch zunächst eine Orientierung über die Zusammensetzung und namentlich darüber zu erhalten, ob in einem dieser Präparate außer den voraussichtlich noch vorhandenen geringen Mengen noch nicht scharf genug abgetrennter, bekannter Substanzen (Al, Ca, Fe etc.) und außer dem constatirten und von Linnemann als Austrium angesehenen Gallium, noch irgend welche bisher unbekannte Elemente vorhanden seien, strebte ich zunächst eine Durchsuchung mittels Spectroskops an, durch welche ein Fingerzeig für weitere Forschungen gegeben werden konnte.

Mit dem mir zu Gebote stehenden Krüss'schen Apparate war eine befriedigende Prüfung nicht zu erwarten. Infolge meiner Bitte hatte nun Herr Prof. Dr. Franz Exner in Wien die Güte, unter freundlicher Beihilfe des Herrn Dr. Haschek photographische Aufnahmen der Funkenspectra, welche die drei erwähnten Präparate gaben, mit Hilfe des von ihnen beschriebenen, großen Apparates¹ und unter Anwendung eines Rowland'schen Originalgitters herzustellen. Die Substanzen wurden zu diesem Behufe als Nitrate in Lösung gebracht.

¹ Sitzungsber. der. kaiserl. Akad. der Wissensch. Wien, mathem.-naturw. Cl., Bd. 104 u. ff.

Da Herrn Prof. Dr. Exner von seinen ausgedehnten schönen Untersuchungen über die Funkenspectra der Elemente¹ die Spectra sämtlicher bekannter Elemente zur Verfügung stehen, so war eine directe Vergleichung möglich, und es ergab sich bei der Untersuchung Folgendes:

Präparat I enthielt, wie vorauszusehen, viel Gallium und auch Ca, wenig Fe und Ba.

Außerdem zeigten sich 12 Linien, die weder dem Ga, noch einem anderen der bisher bekannten Elemente angehören.

Präparat II enthielt Ba, Ca, wenig Ga, Mg, Fe, Spuren von Sr und Al.

Außerdem ergaben sich 28 unbekannte Linien im äußersten Ultraviolett, von denen 4 ziemlich kräftig, die übrigen schwach, aber scharf erschienen.

Präparat III enthielt Ca, Na und Ga, ferner wenig Al, Si, Mg, Fe, Spuren von Zn, und ergab außerdem 7 bisher unbekannte Linien.

Die vorstehenden Resultate beziehen sich jeweilig auf das ganze Ultraviolett, und es wurden von jedem Präparat fünf Platten aufgenommen.

Herr Prof. Dr. Exner hat auch die Güte gehabt, die Wellenlängen der beobachteten Linien zu bestimmen, und die Resultate dieser Messungen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Wie bereits bemerkt und aus den angeführten Beobachtungen ersichtlich, haften den drei Präparaten noch Verunreinigungen mit bereits bekannten Elementen an, von deren schärferer Abtrennung mit Rücksicht auf die geringen, vorläufig zu Gebote stehenden Mengen umso eher abgesehen werden konnte, als dieselben bei der spectroscopischen Untersuchung in keinerlei Weise störend wirkten.

Es muss nun bemerkt werden, dass die Linien, welche solchen Verunreinigungen angehören, in der nachstehenden Tabelle weggelassen sind, dass in dieselbe somit nur jene Linien aufgenommen wurden, welche die Gegenwart bisher unbekannter Stoffe anzeigen.

¹ 1. c. Jahrg. 1895—1899.

Präparat I	Präparat II	Präparat III
—	2216·70	—
—	2245·65	—
—	2247·10	—
—	2304·32	—
—	2307·95	—
—	2311·69	—
—	2314·11	—
—	2315·04	—
2316·12	2316·12	—
—	—	—
2335·33	2335·34	—
—	2351·26	—
2363·93	2363·93	—
—	2370·08	—
2373·22	2373·18	—
2402·20	2402·18	—
—	2417·97	2417·97
2638·27	2638·27	—
2640·02	2639·97	—
—	2652·60	—
—	2672·69	—
2701·80	2701·75	—
—	—	2780·30
—	2840·77	—
2874·32	—	2874·32
2945·81	—	2945·81
—	3078·80	—
—	—	3168·0
—	3380·30	—
—	3504·95	—
—	—	3590·17
3703·0	3703·0	—
—	3706·5	—
—	3710·46	—
Gallium 4033·19	—	—
—	—	4051·18
4079·2	—	—
4085·46	—	—
Gallium 4172·25	—	—

Aus der vorstehenden Tabelle ist ersichtlich, dass von den 28 Linien des Präparates II 9 auch im Präparat I und eine im Präparat III vorkommen, ferner zwei Linien dem Präparat I und III gemeinschaftlich sind, während, abgesehen von den 2 Gallinien

2 Linien des Präparates I,				
18	»	»	»	II und
4	»	»	»	III

in keinem der beiden anderen Präparate beobachtet wurden.

Im Präparat I traten die für das Gallium charakteristischen beiden violetten Linien scharf hervor, und die Wellenlängen derselben

$$\lambda_{\alpha} = 4172.25 \quad \text{und} \quad \lambda_{\beta} = 4033.19$$

stimmen mit den von Linnemann für sein Austrium annähernd bestimmten Werthen

$$\lambda_{\alpha} = 4165 \quad \text{und} \quad \lambda_{\beta} = 4030$$

so gut überein, dass man wohl nicht im Zweifel sein kann, dass die von ihm als neues Element bezeichnete und Austrium genannte Substanz thatsächlich Gallium gewesen ist.

Aus den vorliegenden Untersuchungen kann man aber schließen, dass es gelingen dürfte, noch mindestens ein neues Element aus dem Orthit abzuscheiden, dessen Hauptmenge, vom Gallium bereits getrennt, sich in Präparat II findet, und es ist dabei nicht ausgeschlossen, dass das Auftreten besonderer Linien in I und III die Anwesenheit noch anderer Elemente andeutet.

Da Linnemann das Gallium als solches nicht erkannte und es deshalb unterließ, dasselbe abzuscheiden, da er sich ferner bei der spektroskopischen Untersuchung auf den direct sichtbaren Theil des Spectrums beschränkte, ist es erklärlich, dass er die Gegenwart der erwähnten neuen Elemente, die er möglicherweise bereits in Händen hatte, übersah.

Eine Namengebung scheint mir zwar noch verfrüht, allein da der Name Austrium nunmehr disponibel geworden, möchte ich denselben aus Pietät für Linnemann für den Fall reservieren, dass sich die von mir angedeuteten Voraussetzungen

im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen bestätigen sollten. Zunächst bin ich damit beschäftigt, größere Mengen von Orthit zu verarbeiten. Dies dürfte wohl längere Zeit in Anspruch nehmen, und der Zweck der vorliegenden Mittheilung ist nur, die Fachgenossen zu ersuchen, mir dieses Gebiet zur weiteren Durchforschung überlassen zu wollen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt in Prag für die freundliche Überlassung einer Partie Orthit und den Herren Prof. Dr. F. Exner und Dr. E. Haschek in Wien für die gütige Durchführung der spectrokopischen Untersuchung auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Synthese von Indolinbasen

von

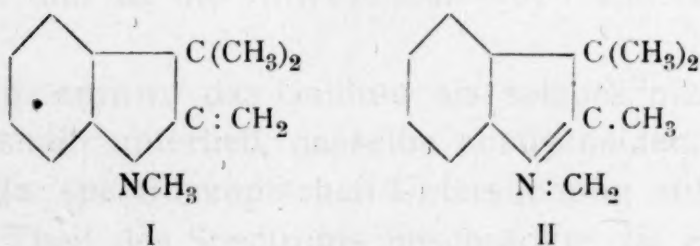
Karl Brunner.

Aus der k. k. allgemeinen Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Prag
(Deutsche Universität).

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Jänner 1900.)

Infolge amtlicher Arbeiten bin ich erst jetzt in der Lage, die schon vor einem Jahre angekündigte¹ ausführliche Beschreibung einer Methylenindolinbase zu bringen.

Diese neue Base verdient schon deshalb Beachtung, weil sie ein Analogon der seit zehn Jahren bekannten, für den Chemiker interessanten E. Fischer'schen Base bildet, gewinnt aber dadurch noch mehr an Bedeutung, dass ihre glatte Synthese aus einem Ketohydrason des Diphenylhydrazins bezüglich der Constitutionsformel der E. Fischer'schen Base eine vorher noch offene Frage entscheiden ließ. Für die Constitutionsformel der E. Fischer'schen Base blieb nämlich zufolge der von mir angeführten Synthese² derselben nur mehr die Wahl zwischen folgenden zwei Formeln:

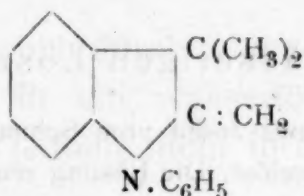


¹ K. Brunner, Über die E. Fischer'sche, aus Methylketol und Jodmethyl darstellbare Base (II. Mittheilung). Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. XXXI, S. 1948, Anmerkung 2.

² K. Brunner, Über die E. Fischer'sche, aus Methylketol und Jodmethyl darstellbare Base. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. XXXI (1898), S. 612. — In dem erst unlängst erschienenen Bande von Roscoe-

Die neue Base nun entsteht unter denselben Versuchsbedingungen aus dem Diphenylhydrazon des Isopropylmethylketons, unter denen sich die E. Fischer'sche aus dem Methylphenylhydrazon desselben Ketons bildet, sie lässt sich ferner durch die Einwirkung von Jodmethyl auf *Pr*-1-Phenyl-2,3-Dimethylindol gewinnen, d. i. nach demselben Vorgange, durch welchen die E. Fischer'sche Base aus *Pr*-1-Methyl-2,3-Dimethylindol erhalten wurde, sie zeigt endlich sowohl für sich, als auch in ihren Doppelsalzen ganz ähnliches Verhalten wie die E. Fischer'sche Base; es ist demnach für die neue Base eine analoge Constitution anzunehmen wie für die E. Fischer'sche.

Nun trägt aber die neue Base gemäß der Entstehung aus dem Diphenylhydrazin am Stickstoffatom eine Phenylgruppe, also einen nur mit einer Affinität vom Stickstoffatom fassbaren Rest; sie kann demnach nicht analog der Formel II, sondern nur nach der Formel I, d. i. wie folgt



zusammengesetzt sein. Wegen der nothwendig analogen Zusammensetzung bleibt nun für die E. Fischer'sche Base nur mehr die Constitutionsformel I annehmbar.¹

Wenn nun zwar der freien E. Fischer'schen Base die Constitutionsformel I zuerkannt werden muss, so ist noch nicht erwiesen, dass auch ihren Salzen die gleiche Constitution zukomme. Es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, dass diese Salze, ebenso wie die meiner Indoliumbase,² welche im freien Zustande, wie A. Piccinini³ erkannte, zwar eine tertiäre Base

Schorlemmers ausführlichem Lehrbuch der Chemie, 7. Band, bearbeitet von J. W. Brühl, Hjelt und Aschan, S. 534, sind beide Formeln als nunmehr noch zulässig verzeichnet.

¹ G. Plancher drückt nun ebenfalls die Constitution der E. Fischer'schen Base durch diese Formel aus und ertheilt auch den daraus und aus Indolen durch die Einwirkung von Jodalkylen darstellbaren homologen Basen die analoge Constitution. Gazz. chim. ital., 28, II, p. 333—403.

² Monatshefte für Chemie, Bd. 17, S. 253.

³ Gazz. chim. ital., 27, V, p. 473.

ist, sich dennoch von einem Ammoniumoxydhydrat ableiten. Nach den klaren Darlegungen von A. Hantzsch über die Constitution der Salze¹ von Basen mit mehrfacher Bindung des Ammoniumstickstoffes und nach dessen unlängst in der 71. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte in München ausgesprochenen Ansichten über Ammoniumhydrate mit weniger als vier einwertigen Kohlenstoffradicalen scheint auch in diesem Falle die Annahme einer labilen Ammoniumbase gerechtfertigt.

Die im folgenden erwähnten Beobachtungen bei der Titration der Jodidlösung mit Natronlauge, sowie bei der Behandlung desselben mit Silberoxyd und Silbercarbonat weisen zwar auf eine Ammoniumbase hin, deren Charakter jedoch mehr einer durch bloße Wasseranlagerung an eine tertiäre Base entstandenen Ammoniumbase entspricht, also einer wässerigen Ammoniaklösung gleicht.

Verhalten der wässerigen Lösung des Jodides.

0.3332 g fein zerriebenes Jodid vom Schmelzpunkte 253° C. wurde in 40 cm³ Wasser von 15° C. gelöst. Die Lösung reagierte gegen Lackmuspapier vollkommen neutral, schon nach dem Hinzufügen von 0.5 cm³ $\frac{1}{10}$ -normaler wässeriger Natronlauge war mit rothem Lackmuspapier eine deutlich alkalische Reaction erkennbar. Der theoretischen Berechnung nach konnte freies Alkali erst nach Zugabe einer 10.07 cm³ $\frac{n}{10}$ -Lauge übersteigenden Menge auftreten. Thatsächlich war auch erst nach Hinzufließenlassen von 11.3 cm³ $\frac{n}{10}$ -Lauge auf Phenolphthaleinpapier, das vorher unverändert blieb, eine eben erkennbare Rothfärbung eingetreten. Beim Zurücktitrieren mit $\frac{n}{10}$ -Salzsäure trat nun erst nach der Zugabe von 11.4 cm³ eine mit Lackmuspapier nachgewiesene saure Reaction ein.

0.1353 g desselben bei Zimmertemperatur in 30 cm³ Wasser gelösten Jodides wurden mit 4 cm³ $\frac{n}{10}$ -wässeriger Natronlauge versetzt. Die Mischung reagierte nun, wiewohl der Berechnung nach erst nach Zugabe von 4.5 cm³ obiger Lauge freies Alkali vorhanden sein konnte, gegen rothes Lackmuspapier stark alkalisch. Diese Reaction war auch noch nach dem Erwärmen, wodurch sich die Flüssigkeit stark röthlich trübte, ja selbst noch nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler erkennbar. Nach darauffolgendem zwölfstündigen Stehen im verschlossenen Gefäße erzeugte die nun durch die Veränderung, welche die Base an der Luft erleidet, schon stark roth gefärbte Flüssigkeit beim

¹ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. XXXII (1896), S. 596.

Betupfen von rothem Lackmuspapier zwar einen blavioletten Flecken, ließ jedoch an dem noch befeuchteten Umkreis desselben das rothe Lackmuspapier unverändert. Da derselbe blaviolette Flecken auch beim Betupfen von weißem Filtrierpapier in gleicher Weise bemerkbar war, hingegen ein darunter gelegtes Lackmuspapier allerdings befeuchtet, aber nicht gebläut wurde, und nachträglich schon der Zusatz von 1 cm^3 $\frac{N}{10}$ -Salzsäure eine bleibend saure Reaction hervorrief, während doch gegen 4 cm^3 hierzu erforderlich sein sollten, so war die vorher alkalische Reaction der Flüssigkeit, wahrscheinlich nur durch die Bildung eines gegen Lackmus indifferenten Farbstoffes, verschwunden.

Dasselbe Resultat ergab ein zweiter Versuch, bei dem aber nach dem Zusatze der Lauge nicht gekocht wurde, sondern die Flüssigkeit im verschlossenen Kolben drei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen blieb.

Endlich wurde eine durch Eiswasser gekühlte, wässrige Lösung des Jodides mit frisch gefälltem, vollkommen ausgewaschenen Silberoxyd geschüttelt und nach einigen Minuten filtriert, wobei offenbar infolge einer Reduction das entstandene Jodsilber dunkelschwarz aussah. Das Filtrat nun färbte rothes Lackmuspapier sofort stark blau. Nach dem Verdunsten, wobei sich der charakteristische Geruch der Base bemerkbar machte, blieb ein geringer, nun neutral reagierender Rückstand, der von einer kleinen Menge unzerlegten Jodides herrührte.

Überdies wurde noch durch folgende Versuche festgestellt, dass sich das Jodid in ein wasserlösliches Carbonat umsetzen lässt, welches jedoch nicht in trockener Form erhalten werden konnte.

0.100 g Jodid wurden in 30 cm^3 Wasser gelöst und mit nur 2 cm^3 $\frac{N}{10}$ -Natronlauge versetzt. Die hiedurch infolge der Ausscheidung der freien Base hervorgerufene starke Trübung verschwand beim Einleiten von Kohlendioxyd, das vorher mit Sodalösung gewaschen wurde, vollkommen; es entstand eine klare farblose Lösung, welche selbst nach tagelangem Stehen im verschlossenen Gefäße nicht die bei der freien Base unter diesen Verhältnissen eintretende Rothfärbung zeigte. Beim Erwärmen dieser Lösung trat starke Trübung ein und machte sich der Geruch der E. Fischer'schen Base bemerkbar.

Mit kohlen saurem Silber geschüttelt, gibt die wässrige Lösung des Jodides allerdings unter gleichzeitiger Reduction des Silbersalzes neben Jodsilber ein Carbonat der Fischer'schen Base. Das Filtrat nämlich gibt mit Silbernitrat oder Chlorbaryum, mit letzterem jedoch erst deutlich beim mäßigen Erwärmen, Niederschläge, die sich in Säuren unter Aufbrausen lösen. Nach dem Verdunsten dieser Lösung, welche mit Eisenchlorid und concentrirter Salzsäure reichlich Krystalle des für die Fischer'sche Base charakteristischen Doppelsalzes gab, blieb ein kaum sichtbarer Rückstand.

Trotz der neutralen Reaction der Jodidlösung, trotz der Entstehung eines zwar nur in Lösung beständigen Carbonates stimmen diese Verhältnisse nicht mit den für labile Ammonium-

basen mit doppelter Bindung zwischen dem Stickstoff- und Kohlenstoffatom von A. Hantzsch angegebenen Kriterien überein.¹

Die in diesem Falle bemerkbare alkalische Reaction der Base verschwindet nicht durch den Übergang in eine Pseudoammoniumbase, sondern erst durch die Bildung eines sicher höher molecularen, in verdünnter Salzsäure schwer löslichen Farbstoffes, in den die Base im geschlossenen Gefäße sehr langsam, bei Luftzutritt aber rasch übergeht.

Außerdem muss noch das folgende, bei labilen Ammoniumbasen mit doppelter Stickstoff-Kohlenstoffbindung meines Wissens nicht beobachtete Verhalten hervorgehoben werden.

Die mit einer der Berechnung nach zum Auftreten von freiem Alkali noch nicht hinreichenden Laugemenge versetzte Jodidlösung verliert ihre alkalische Reaction allmählich vollständig durch Ausschütteln mit neutralem Äther; die ätherische Lösung hat aber hernach die Eigenschaft, feuchtes rothes Lackmuspapier zu bläuen, und zwar auch noch nach tagelangem Stehen und Entwässern mit Kaliumcarbonat.

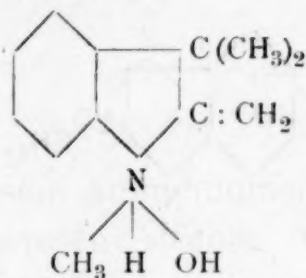
Ja selbst die in verdünnter Wasserstoffatmosphäre bei 38 mm Druck destillierte Base, welche nach der Analyse sauerstofffrei ist, färbt, auf befeuchtetes Lackmuspapier gebracht oder als Dampf darauf einwirkend, dasselbe stark blau; hingegen bleibt trockenes rothes Lackmuspapier sowohl beim Darauftropfen der Base als auch im Dampf derselben vollständig unverändert.

Es gleicht also in Bezug auf dieses Verhalten die Base dem Ammoniak, dem Pyridin und anderen bei Gegenwart von Wasser alkalisch reagierenden Stickstoffbasen und spricht

¹ Versuche zur Messung des zeitlichen Dissociationsrückganges durch die Bestimmung der Leitfähigkeit werde ich, sobald mir die erforderlichen Apparate zur Verfügung stehen, nachtragen, gleichzeitig werde ich Versuche anstellen, ob nicht der Übergang der quaternären in die ätherlösliche tertiäre Base durch die zeitliche Änderung des specifischen Gewichtes der Ätherlösung controliert werden kann.

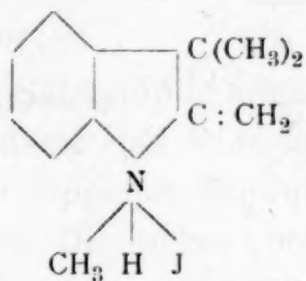
Vorläufige, mit einem Verfahren, das der Soxhlet'schen MilCHFettbestimmung nachgebildet ist, ausgeführte Versuche versprechen dadurch einen neuen experimentellen Beweis für den Übergang der quaternären Base in eine Pseudoammoniumbase erbringen zu können.

dasselbe auch hier nur zu Gunsten der Annahme, dass durch Wasseranlagerung ein Ammoniumhydroxyd entsteht, welchem im vorliegenden Falle die Formel



zukommen müsste, das dann theilweise elektrolytisch in $C_{12}H_{16}N$ - und OH -Ionen gespalten wird.

Wenn aber auch die hier aufgestellte Formel dafür zu sprechen scheint, dass den Salzen der E. Fischer'schen Base, speciell dem jodwasserstoffsäuren die Formel

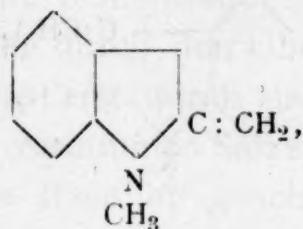


zukomme, so spricht dennoch außer der vollkommen neutralen Reaction der Jodidlösung eine Beobachtung entschieden gegen diese Formel, und zwar das auffällig verschiedene Verhalten der freien Base zu wässriger Permanganatlösung, gegenüber dem Verhalten der schwefelsauren Lösung der Base zu demselben Reagens.

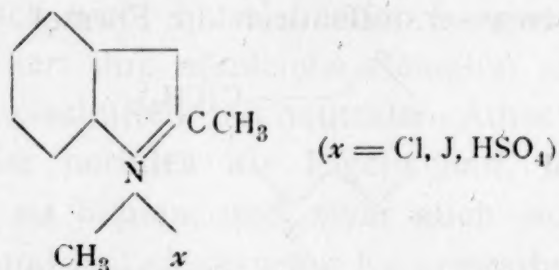
Versetzt man nämlich die in verdünnter Schwefelsäure erhaltene Auflösung der frisch destillirten E. Fischer'schen Base mit wenigen Tropfen einer gegen $\frac{1}{100}$ -Oxalsäure gestellten Permanganatlösung, so hält sich die Permanganatfärbung einige Minuten lang; wird aber diese Mischung mit Sodalösung übersättigt, so verschwindet die Färbung sofort. Ebenso bewirkt die frisch destillierte, mit Wasser versetzte E. Fischer'sche Base die sofortige Entfärbung der Permanganatlösung.

Ein so auffällig verschiedenes Verhalten gegenüber einem und demselben Oxydationsmittel deutet sicher darauf hin, dass die Base eine andere Constitution haben muss als ihr Salz.

Die sofortige Reduction der Permanganatlösung steht in Übereinstimmung mit der für die freie Base angenommenen Constitutionsformel

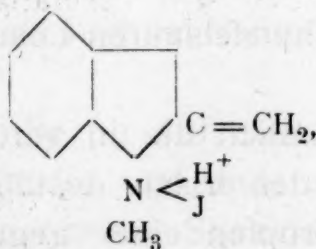


welche als Seitenkette eine Methylengruppe enthält, während die relative Beständigkeit der Salze gegen Permanganat für die Existenz eines Ammoniumsalzes von der Constitution



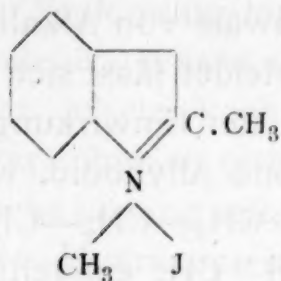
spricht.¹

Die Constitutionsveränderung bei der Salzbildung wäre dadurch zu erklären, dass nach folgendem Schema zunächst sich das Jodhydrat der tertiären Base bildet:



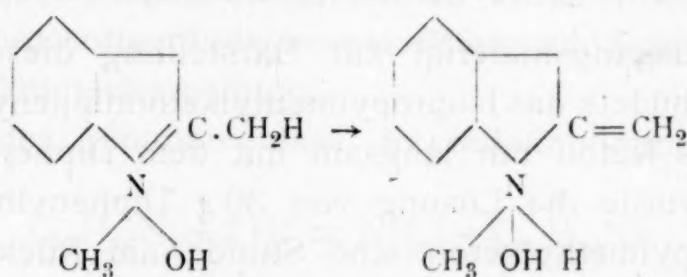
welches unter Umlegung der doppelten Bindung und Abgabe des Wasserstoffatoms H⁺ an die Methylengruppe in das Ammoniumjodid der Formel

¹ Wie G. Plancher erwähnt, ist eine Base von der Constitution $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CR_2 \\ \diagdown N \end{matrix} \diagup C \cdot CH_3$ gegen Kaliumpermanganat beständig. Gazz. chim. ital., 28, I, 405 und II, 405.

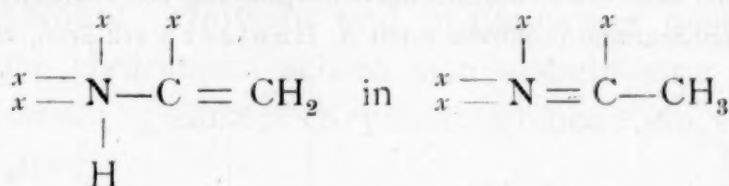


übergeht.¹

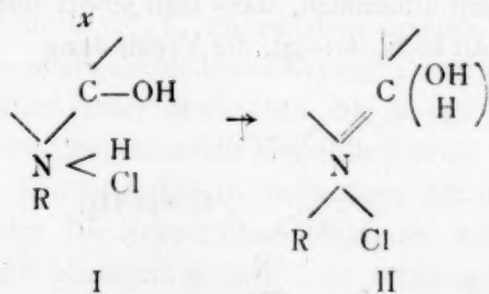
Für die aus diesem Ammoniumsalz primär entstehende, jedoch nicht nachgewiesene, echte Ammoniumbase müsste nach folgendem Schema eine



Umkehrung der bei der Salzbildung angenommenen Umlagerung erfolgen, d. h. es müsste das Wasserstoffatom unter gleichzeitigem Wechsel der doppelten Bindung vom Methyl wieder zum Stickstoff wandern. Die hierbei vorausgesetzte Wanderung des Wasserstoffatoms unter gleichzeitigem Wechsel der doppelten Bindung, wodurch das System



¹ Diese Auffassung fand nachträglich eine Bestätigung durch die von A. Hantzsch und M. Kalb in dem eben erschienenen 16. Hefte der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. 1899, S. 3111 gegebene Erklärung der Salzbildung von Pseudoammoniumbasen. Beide nehmen an, dass ein zu-



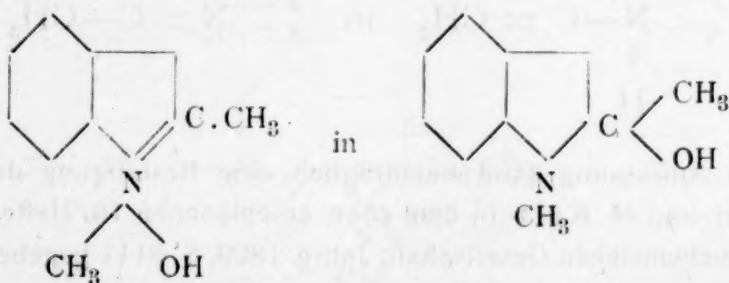
nächst entstandenes Salz I, unter Wanderung des Wasserstoffatoms zur OH-Gruppe, demnach unter Abspaltung von Wasser, sich in ein Salz der Formel II umlagert.

übergeht und bei Gegenwart von Alkali wieder die entgegengesetzte Umwandlung erleidet, lässt sich ebenso wahrscheinlich annehmen wie z. B. bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Methyl- und Allyljodid, wo statt des zu erwartenden Normalbutylens $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ das Pseudo- butylen $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3$ entsteht, eine Wanderung des Wasserstoffatoms unter gleichzeitigem Wechsel der doppelten Bindung angenommen werden muss.¹

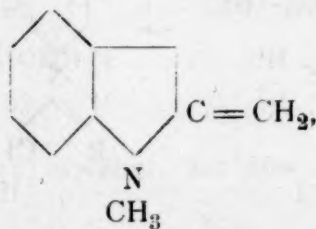
Pr-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolin.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Indolin- verbindung bildete das Isopropylmethylketondiphenylhydrazon. Da sich das Keton nur langsam mit dem Diphenylhydrazin verbindet, wurde die Lösung von 30 g Diphenylhydrazin in 20 g Isopropylmethylketon eine Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt und dann noch, um das dabei ausgeschiedene Wasser zu entfernen, mehrere Tage mit ent- wässertem Natriumsulfat unter öfterem Umschütteln, ver- schlossen stehen gelassen. Das vom Natriumsulfat getrennte

¹ Wollte man den Übergang der hypothetischen echten Ammoniumbase in die E. Fischer'sche etwa conform der Umwandlung der »echten« Ammonium- base in die Pseudoammoniumbase nach A. Hantzsch erklären, wonach



übergeht, so müsste man annehmen, dass sich sofort unter Wasseraustritt, der aber doch sonst spontan nicht erfolgt, die Verbindung



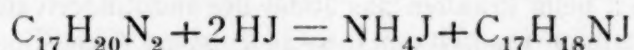
bildet, welche bei Gegenwart von Wasser wie Ammoniak ein Ammoniumhydrat entstehen lässt.

Product erwärmte ich zur Entfernung des überschüssigen Ketons und etwa noch vorhandenen Wassers in einem evacuierten Kolben durch Einstellen in ein kochendes Wasserbad. Das rückständige Product war schwach röthlich gefärbt, dickflüssig und reducierte Fehling'sche Lösung selbst beim Erwärmen nicht.

Zur Überführung des Hydrazons in die Indolinverbindung benützte ich das für die Synthese der E. Fischer'schen Base erprobte Verfahren der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in alkoholischer Lösung.¹

Eine bessere Ausbeute erhielt ich durch Anwendung von nur 40—50procentiger Jodwasserstoffsäure und längeres Stehenlassen bei Zimmertemperatur.

Unter der Annahme, dass die Indolinbildung nach der Gleichung



vor sich gehe, ließ ich auf 252 Theile Hydrazon 254 Theile Jodwasserstoff als verdünnte Jodwasserstoffsäure, deren Gehalt ich durch Titrieren feststellte, einwirken. Ich benützte so für 10 g Isopropylmethylketondiphenylhydrazon 21 cm^3 Jodwasserstoffsäure, welche in 1 cm^3 0.48 g Jodwasserstoff enthielt, i. e. 10.08 g HJ. Die Jodwasserstoffsäure wurde vorher mit 20 g absolutem Alkohol vermischt und in Eiswasser gestellt. Beim Eintragen des Hydrazons schied sich alsbald eine reichliche Menge blassgelb gefärbter Krystallblättchen² ab, die nach

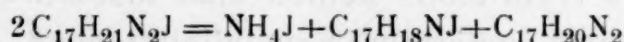
¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Jahrg. XXXI (1898), S. 1948.

² Diese Krystallmasse hielt ich für ein Zwischenproduct, das zur Aufklärung der Indolinbildung und des Ammoniakaustrittes führen konnte. Ich habe daher, um diese Krystalle in größter Menge zu erhalten, die Temperatur der Mischung von Hydrazon und alkoholischer Jodwasserstoffsäure durch Kühlung mit Eiswasser unter 7° C. zu erhalten gesucht und die nach fünf Minuten langer Einwirkung abgeschiedenen Krystalle durch Absaugen getrennt und mit vorher abgekühltem Äther gewaschen. Die Menge der nachträglich im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle betrug bei Anwendung von 10 g Hydrazon 11½ g. Durch Auflösen in kaltem Alkohol und Fällen mit Äther wurden sie gereinigt. Die Krystalle stellen unter dem Mikroskope rechteckige Blättchen dar, sind blassgelb gefärbt und schmelzen bei 120—122° C. zu einer violetten Masse. Mit Wasser übergossen, scheiden sie farblose ölige Tröpfchen ab. Das nach dem Übersättigen mit Kalilauge in Äther aufgenommene Öl stimmte in seinem Verhalten mit dem zur Darstellung verwendeten Hydrazon

mehrständigem Stehen bei Zimmertemperatur wieder in Lösung gieng. Diese Lösung ließ ich eine Woche bei Zimmertemperatur

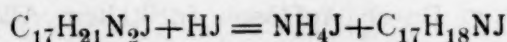
überein. Die Krystalle bestehen demnach nur aus dem in Alkohol schwer löslichen Jodhydrat des Isopropylmethylketondiphenylhydrazons. Eine Bestimmung des Jodgehaltes dieser nur bei niedriger Temperatur beständigen Krystalle stimmte annähernd mit dem für das Jodhydrat des Isopropylmethylketondiphenylhydrazons berechneten überein. 0·3195 g der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben 0·2028 g Jodsilber; sie enthalten demnach 34·30% Jod, während die Formel $C_{17}H_{20}N_2 \cdot HJ$ 33·40% Jod erfordert.

Sehr bemerkenswert ist der leichte Zerfall dieses Jodhydrates in das Jodid des Indolinderivates und Jodammonium einerseits und in Isopropylmethylketondiphenylhydrazon anderseits. Schon nach mehrwöchentlichem Aufbewahren des Salzes bei Zimmertemperatur lässt sich diese Spaltung nachweisen. Nach kurzem Kochen dieses Jodhydrates mit Alkohol, wobei sich die Lösung braun färbt, krystallisiert beim Erkalten das Jodid des Indolinderivates vom Schmelzpunkte 192° C. heraus. Ebenso vollzieht sich dieser Übergang beim Erwärmen der Krystalle mit Benzol. Er wurde, so gut es anging, quantitativ verfolgt. 3·1685 g Jodhydrat wurden mit 25 g Benzol übergossen und durch eine Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht. Die nach dem Erkalten von der nun dunkelviolet gefärbten Benzollösung getrennten, gleichfalls dunkelvioletten Krystalle wogen nach dem Abwaschen mit Äther und Trocknen im Vacuum 1·895 g; sie bestanden aus dem Jodid der neuen Indolinbase, wie der Schmelzpunkt (192°) des aus Alkohol umkrystallisierten Salzes bewies, und aus Jodammonium, das qualitativ nachgewiesen wurde. Wenn die Ammonabsplattung des Jodhydrates schon beim Kochen mit Benzol nach der Gleichung



vor sich geht, so musste an Jodammonium und Jodid der neuen Indolinbase die Menge von 2·0763 g entstehen, welche durch die vorgefundene, 1·895 g, nahezu erreicht wurde. In der von den Krystallen abgeflossenen Benzollösung musste freies Hydrazon vorhanden sein, thatsächlich fielen nach Zugabe von farbloser Jodwasserstoffsäure 0·9095 g (statt 1·584 g) Krystalle heraus, deren Aussehen und Schmelzpunkt (120—122°) das Vorliegen des Jodhydrates von Isopropylmethylketondiphenylhydrazon bewies.

Dass ferner dieses Jodhydrat des Isopropylmethylketondiphenylhydrazons unter den bei der Darstellung der Methylenindolinbase angegebenen Versuchsbedingungen die nach folgender Gleichung



berechenbare Ammoniakmenge fast vollständig liefert, bewies ein Versuch, der auf folgende Art ausgeführt wurde.

1·4757 g krystallisiertes Jodhydrat wurden mit 20 cm³ absolutem Alkohol und 0·8 cm³ einer Jodwasserstoffsäure, welche durch Schütteln mit Quecksilber

im gut verschlossenen Gefäße stehen, goss sie dann von einer geringen Menge eines klebrigen Bodensatzes ab, vermischte sie mit dem gleichen Volum Äther und kühlte mit Eiswasser. Hiedurch schieden sich gelb gefärbte Krystalle des Jodides der neuen Indolinbase ab, die auf der Saugplatte gesammelt und mehrmals mit Äther gewaschen wurden. Die Menge der hiedurch gewonnenen Krystalle betrug 8·2 g, also 57% der nach obiger Gleichung berechneten Ausbeute. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Weingeist änderte sich ihr Schmelzpunkt auch bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr.

Dieses Jodid bildet blassgelbe Krystallnadeln, die unter dem Mikroskope als zugespitzte Prismen erscheinen; sie schmelzen bei 192° C. und zersetzen sich unter Gasentwicklung bei 195° C. Das Salz wird schon beim Lösen in kaltem Wasser zum Theil zerlegt. Die Lösung erscheint daher trübe und reagiert gegen Lackmuspapier schwach sauer. Die Zusammensetzung des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes entspricht der Formel $C_{17}H_{18}NJ$.¹

Mit noch besserer Ausbeute gelingt die Überführung des Isopropylmethylketondiphenylhydrazons in ein Salz der obigen Indolinbase nach einem Verfahren, welches E. Täuber² zur Umlagerung von Parahydrazotoluol angewendet hat, auf das ich durch die Vermuthung geführt wurde, dass der Indolinbildung und Ammonabspaltung ein der Diphenylumlagerung ähnlicher Process vorausgehe.³

Gibt man nämlich zu (10 g) Hydrazon eine abgekühlte Lösung von (10 g) Zinnchlorür (Stannum chloratum fus.), 7·3 g

entfärbt worden war und nach der Titration in obiger Menge 0·55 g Jodwasserstoff enthielt, sieben Tage bei circa 15° C. im gut verschlossenen Gefäße im Dunkeln stehen gelassen. Die hernach schwach braun gefärbte Lösung gab nach Zusatz von Natronlauge und Schwefelkalium bei der Destillation eine schwach trübe Flüssigkeit, welche 35·1 cm³ n_{10} -Salzsäure abgesättigt hatte, demnach, weil die mit den Wasserdämpfen in geringer Menge gleichfalls überdestillierte Indolinbase wässrige Salzsäure nicht neutralisierte, 0·0597 g Ammoniak enthielt. Diese Ammoniakmenge entspricht 90·4% der nach obiger Gleichung berechenbaren.

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Jahrg. XXXI (1898), S. 1948.

² Ebenda, Jahrg. XXV (1892), S. 1022.

³ Ebenda, Jahrg. XXXI (1898), S. 1945 in der Anmerkung.

Salzsäure (specifisches Gewicht 1.19) und 30 g Weingeist von 96 Volumprocent und lässt die klare Mischung bei Zimmertemperatur verschlossen stehen, so finden sich nach einigen Tagen große gelbliche Krystalle eines Zinnchlorürdoppelsalzes vor, deren Menge nach dem Abwaschen mit kaltem Weingeist und nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure 13 bis 14 g beträgt. Es entspricht diese Menge bei der Annahme einer vollständigen Umwandlung in das Indolinderivat unter Zugrundelegung der später erwähnten Zusammensetzung dieses Doppelsalzes einer Ausbeute von 71—76% der berechneten.

Das Zinnchlorürdoppelsalz lässt sich aus heißem Weingeist umkrystallisieren und bildet dann blassgelbe glänzende Tafeln, die mit Wasser eine trübe Lösung geben. Das Salz schmilzt bei 121—122° C. ohne Gasentwicklung zu einer gelblichen zähen Flüssigkeit.

Beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure erlitt das lufttrockene Salz eine nur unbedeutende Gewichtsabnahme. Es ergab bei der Analyse:

- I. 0.3119 g gaben durch Oxydation des mit Schwefelwasserstoff gefällten Zinnsulfürs 0.1028 g Zinnoxid.
- II. 0.4117 g Doppelsalz gaben nach der Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Beseitigung des Schwefelwasserstoffes mit Eisenoxysulfat 0.3886 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{17}H_{18}NCl + SnCl_2$
Sn	25.95	—	25.70
Cl	—	23.33	23.07

Base. Die aus dem Zinndoppelsalze oder dem Jodide durch Kalilauge (1:10) abgeschiedene Base bildet ölige Tröpfchen, die sich, wenn ein nicht allzu großer Überschuss von Kalilauge angewendet wurde, an der Luft bald dunkelroth färben.

Durch Aufnehmen in reinem Äther, Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumcarbonat, Einengen der filtrierten Lösung blieb ein gelbbraun gefärbter ölicher Rückstand, der in einer Wasserstoffatmosphäre unter 52 mm Druck bei 208 bis

208 $\frac{1}{2}$ ° C. (Thermometer ganz im Dampf) überdestillierte. Das Destillat ist ein farbloses Öl, das, in Röhrchen eingeschmolzen, auch nach mehrtägiger Abkühlung auf 0° nicht erstarrte. Bei Luftzutritt färbte sich das Destillat augenblicklich violett. Mit Wasser gekocht, verleiht die darin unlösliche Base den Wasserdämpfen einen schwachen Blumengeruch, nicht aber die bei der E. Fischer'schen Base beobachtete Eigenschaft, rothes Lackmuspapier zu bläuen.

Die Analyse führte zu Resultaten, welche mit dem für die Formel $C_{17}H_{17}N$ berechneten Procentgehalte in Übereinstimmung stehen.

- I. 0·3176 g der destillierten farblosen¹ Base gaben 17·1 cm³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 18° C. und 746 mm Barometerstand.
 II. 0·2665 g destillierte Base gaben 0·8477 g Kohlendioxyd und 0·1751 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II ²	$C_{17}H_{17}N$
C	—	86·75	86·81
H	—	7·30	7·23
N	6·1	—	5·96

Mit ätherischer Pikrinsäurelösung bildet die Base ein Pikrat, das sich als gelbes Öl abscheidet, nach einiger Zeit aber zu gelben zugespitzten Krystallblättchen erstarrt, die bei 111° C. ohne Gasentwicklung schmelzen. Mit alkoholischer Schwefelsäure scheidet sie nach Zusatz von Äther ein in büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisiertes Sulfat ab, das nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bei 206° schmilzt und wenige Grade oberhalb sich unter Gasentwicklung zersetzt.

¹ Die Base konnte ich nur dadurch ungefärbt in die für die Analyse vorher gewogenen Glasröhrchen bringen, dass ich dieselben vor der Vacuumdestillation in die zur Aufnahme des Destillates bestimmte Vorlage brachte. Nach beendeter Destillation und Einströmenlassen von Luft füllten sich die Röhrchen.

² Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, XXXI. Bd. (1898), S. 1949.

Wird die Base mit alkoholischer Zinnchlorür und wenig Salzsäure von 1.19 specifischem Gewicht versetzt, so scheidet sich allmählich, rasch auf Zusatz von Äther, das vorher erwähnte Zinnchlorürdoppelsalz vom Schmelzpunkte 121°C . ab.

In verdünnten Säuren löst sich die Base langsam. Die salzsaure Lösung gibt mit Ferrocyankalium einen weißen pulverigen Niederschlag; mit Quecksilberchlorid ein krystallinisches Doppelsalz, das nach dem Umkrystallisieren aus warmem Weingeist bei 189°C . zu einer violetten Masse schmilzt.

Eisenchloriddoppelsalz. Mit concentrirter Eisenchloridlösung gibt die salzsaure Lösung der Base einen gelben öligen Niederschlag, der sich nach Zusatz von concentrirter Salzsäure vermehrt und krystallinisch wird. Zur Analyse wurde dieser Niederschlag abgesaugt, mit wenig Salzsäure von 1.12 specifischem Gewicht gewaschen, nachträglich in wenig Wasser gelöst und wieder mit Salzsäure (von 1.19 specifischem Gewicht) abgeschieden. Der auf der Saugplatte gesammelte Niederschlag wurde im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet. Er stellt unter dem Mikroskope gelbe Säulchen dar; sie schmelzen ohne Gasentwicklung bei 162°C .

0.2949 g Doppelsalz, welches drei Tage hindurch im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet worden war, wobei eine sehr geringe aber doch stete Gewichtsabnahme erfolgte, gaben 0.0561 g Eisenoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NCl} + \text{FeCl}_3$
Fe	13.31	12.91

Platinchloriddoppelsalz. Mit Platinchlorid gab die in verdünnter Salzsäure gelöste Base einen reichlichen, röthlich-gelben Niederschlag, der, unter dem Mikroskope betrachtet, aus flachen Krystallnadeln bestand. Er wurde auf der Saugplatte gesammelt und aus warmem Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt wurde, umkrystallisiert. Das Doppelsalz schmilzt bei 198°C . und wird wenige Grade oberhalb dieser Temperatur unter Gasentwicklung zersetzt.

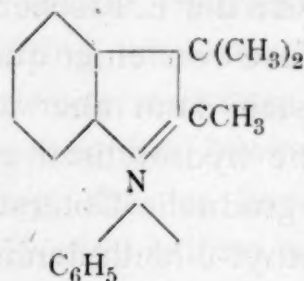
Beim Trocknen im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure erlitt das lufttrockene Salz keinen Gewichtsverlust. Es gab bei der Analyse:

0.3477 g Doppelsalz ließen nach dem Glühen 0.0764 g Platin zurück.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{17}H_{18}NCl)_2 + PtCl_4$
Pt	21.97	22.14

Bezüglich der Constitution der Salze dieser Base scheint es mit Rücksicht auf das Verhalten des jodwasserstoffsäuren Salzes, welches mit Wasser auch bei einer Temperatur von nur 5° C. eine trübe und sauer reagierende Lösung gibt, also schon leicht hydrolytisch gespalten wird, nicht gerechtfertigt, dieselben analog den Salzen der Fischer'schen Base als Ammoniumsalze von der z. B. dem Jodid dann zugehörigen Constitution



aufzufassen.

Andererseits ist, mit Ausnahme der geringen Basicität dieser Phenylmethylenindolinbase, welche feuchtes rothes Lackmuspapier nicht mehr wie die E. Fischer'sche Base bläut, sondern dasselbe unter allen Umständen unverändert lässt, die Übereinstimmung zwischen den Salzen dieser beiden Basen, sowohl bezüglich ihrer Bildung, als auch ihrer Löslichkeit, wie endlich auch bezüglich der Löslichkeit der Doppelsalze eine so ausnahmslose, dass nur die Annahme einer gleichen Constitution diese Analogie erklären kann.

So z. B. entsteht, um nur die wichtigsten Punkte der Übereinstimmung der Salze dieser Phenylmethylenindolinbase mit den Salzen der E. Fischer'schen Base hervorzuheben, das von beiden Basen in Alkohol schwer lösliche Jodid durch die

gleiche Behandlung der entsprechenden Hydrazone mit alkoholischer Jodwasserstoffsäure und überdies noch durch die Einwirkung von Jodmethyl auf die um eine Methylgruppe ärmeren Indole;¹ ferner zeigen die Lösungen der beiden Basen in Salzsäure, gegen Eisenchloridlösung, gegen Zinnchlorür,² gegen Platinchlorid, gegen Quecksilberchlorid, wodurch schwer lösliche, krystallisierte Doppelsalze gefällt werden, eine auffällige Übereinstimmung.

Wie einerseits das Sulfat der E. Fischer'schen Base eine gegen $\text{N}/_{100}$ -Oxalsäure gestellte Permanganatlösung sehr langsam, die freie E. Fischer'sche Base diese Lösung sehr rasch reduciert, wird auch durch die schwefelsaure Lösung des *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-(2)-Methylenindolins die durch 1 cm^3 obiger Permanganatlösung hervorgerufene Färbung selbst nach 15 Minuten noch nicht zerstört, während nach der Übersättigung mit Soda-lösung die Permanganatfärbung sofort verschwindet.

Darnach bleibt nur die Annahme zulässig, dass die Salze des *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolins ebenso constituiert sind wie die Salze der E. Fischer'schen Base, d. h. dass sie sich ebenso wie diese von einer quaternären Ammoniumbase ableiten. Es müssten dann aber auch Salze quaternärer Basen existieren, welche hydrolytisch gespalten werden und sauer reagieren. Dieser graduelle Unterschied der Basicität des *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolins gegenüber der des *Pr*-1-Methyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolins müsste dem Einflusse der Phenylgruppe zugeschrieben werden. Denn wenn es auch neutral reagierende, also sicher quaternäre Salze auch von solchen Basen gibt, welche am Stickstoffatom eine Phenylgruppe tragen, so sprechen diese Fälle noch nicht gegen obige Annahme, da bei diesen Salzen, wie z. B. bei dem Azoniumchlorid, welches A. Hantzsch und M. Kalb besprechen,³ noch andere Umstände die Stärke der Basen, welche ja doch nur die Resultierende aller im Molecül der Verbindung basisch

¹ Vergl. S. 26.

² Das Zinnchlorürdoppelsalz der Fischer'schen Base bildet farblose lange Krystallnadeln, die bei 122° C. schmelzen.

³ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. XXXII (1899), S. 3128.

und antibasisch wirkenden Momente darstellt, erhöhen, beziehungsweise weniger vermindern.

Pr-1-Phenyl-3, 3-Dimethylindolinol (2).

Analog der Bildung von 1, 3, 3-Trimethylindolinol aus Isobutylidenmethylphenylhydrazin liefert das Isobutylidendi-phenylhydrazin eine neue Base, die ihrer Entstehung und Zusammensetzung nach als *Pr-1-Phenyl-3, 3-Dimethylindolinol*(2) zu betrachten ist.

Zur Darstellung des hierbei verwendeten Isobutylidendi-phenylhydrazins wurde frisch destillierter Isobutyraldehyd unter Kühlung in die doppelte Menge Diphenylhydrazin eingetragen. Die bald durch die erfolgte Wasserabspaltung trüb gewordene Lösung wurde über entwässertem Natriumsulfat mehrere Tage stehen gelassen, dann filtriert und durch Erwärmen im kochenden Wasserbad unter gleichzeitigem Evacuieren vom überschüssigen Aldehyd und etwa noch vorhandenen Wasser befreit.

Zur Überführung dieses Hydrazons in das Indolderivat erwies sich die Behandlung mit alkoholischem Chlorzink oder mit alkoholischer Jodwasserstoffsäure als unbrauchbar. Es erfolgte damit selbst schon bei Zimmertemperatur allerdings die Ammoniakabspaltung, aber es konnte nur ein harzartiges, in Säuren unlösliches Product isoliert werden.

Nur durch die Einwirkung von alkoholischer Zinnchlorür lösung und Salzsäure, wobei sich eine krystallisierte Zinnchlorürdoppelverbindung abschied, konnte ich zu einer krystallisierten Base gelangen. Aber auch hiedurch entstanden, wenn nicht folgende Versuchsbedingungen genau eingehalten und eine Temperaturerhöhung vermieden wurde, nur harzartige Producte.

In eine auf 5—7° abgekühlte Lösung von 15 g Zinnchlorür (Stannum chlor. fus.) in 30 g absolutem Alkohol und 10 cm³ Salzsäure (1.19 spezifisches Gewicht) wird die Lösung von 15 g Isobutylidendi-phenylhydrazin in 15 g Äther allmählich eingetragen und die Mischung durch Eiswasser so gut gekühlt, dass die Temperatur derselben nicht über 10° C. steigt. Nach etwa 5 Minuten beginnt die Abscheidung von Krystallen. Nach

einstündigem Stehen, wobei die Temperatur der Mischung immer unterhalb 10° bleiben musste, wurden die Krystalle auf der Saugplatte gesammelt und mit vorher abgekühltem Äther (circa 30 g) gewaschen. Das nachträglich im Vacuum über Kalk getrocknete Doppelsalz hält sich im verschlossenen Gefäße tagelang bei Zimmertemperatur unverändert.

Die Menge des aus 15 g Isobutylidendiphenylhydrazin gewonnenen Doppelsalzes betrug durchschnittlich $15\frac{1}{2}$ g. Dieses Doppelsalz ist jedoch nicht einheitlich, es enthält neben Zinnchlorür und der neuen Indolinbase auch noch etwas Chlorammonium. Alle Versuche, dieses Doppelsalz durch Umkrystallisieren zu reinigen, blieben erfolglos. Durch Erwärmen mit Lösungsmitteln wird es nämlich verharzt, selbst durch Lösen in kaltem absoluten Alkohol wird es verändert, denn nach Zugabe von Äther fällt nicht mehr das ursprüngliche Doppelsalz, sondern scheidet sich allmählich eine geringe Menge eines krystallinischen Niederschlages ab, der nun nicht mehr ein Zinnoxidul-, sondern ein Zinnoxidsalz enthält.

Es wurde deshalb von der Analyse dieses Doppelsalzes abgesehen, und wurde dasselbe unmittelbar durch Digerieren mit überschüssiger Kalilauge (1:10) zerlegt. Die dadurch krystallinisch abgeschiedene Indolinbase wurde nach dem Erkalten auf dem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum über Kalk getrocknet. Die Menge der aus 15 g Isobutylidendiphenylhydrazin so erhaltenen Base betrug durchschnittlich 6 g. Sie wurde, um geringe Mengen eines zinnoxidhaltigen Rückstandes zu beseitigen, in Äther gelöst und nach dem Verdunsten des Äthers aus wenig gelinde erwärmtem Benzol umkrystallisiert. Dabei schieden sich je nach der Concentration der Lösung farblose glänzende Prismen oder weiße Krystallkrusten aus. Die glänzenden Krystalle schmolzen zwischen $110-115^{\circ}$ C., sie wurden beim Liegen an der Luft bald weiß und undurchsichtig, dabei erlitten sie einen Gewichtsverlust, der im Mittel von mehreren Bestimmungen 7.8% betrug; zugleich erhöhte sich der Schmelzpunkt der Substanz auf 125° C. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte eine durch Umkrystallisieren aus Petroleumäther, worin die Base nur wenig löslich ist, gewonnene Probe. Darnach scheinen die glänzenden

Krystalle, welche durch langsames Verdunstenlassen einer Benzollösung an der Luft in gut ausgebildeten, Rhomboëdern ähnlichen Formen von schwach amethystrother Farbe erhalten werden können, Krystallbenzol zu enthalten, das sie beim Liegen an der Luft oder im Vacuumexsiccator abgeben. Der oben angegebene Gewichtsverlust stimmt allerdings nur mit dem Gehalt von $\frac{1}{4}$ Molecül Benzol überein.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{17}NO + \frac{1}{4}C_6H_6$
Benzol....	7.81	7.54

Die im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtsconstanz aufbewahrten Krystalle gaben bei der Analyse:

- I. 0.2029 g Substanz gaben 0.5976 g Kohlendioxyd und 0.1315 g Wasser.
- II. 0.2992 g derselben Substanz gaben 16.2 cm³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 743 mm Barometerstand und 21° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{17}NO$
	I	II	
C	80.32	—	80.33
H	7.20	—	7.11
N	—	6.0	5.85

Die Bestimmung der Siedepunktserhöhung beim Lösen der Substanz in reinem Äther (Constante = 21.05) mittels des Beckmann'schen Apparates ergab als Moleculargewicht 268, das auf die einfache Formel $C_{16}H_{17}NO$ hinweist, für welche sich das Moleculargewicht 239 berechnen lässt.

Die Zusammensetzung der Base, sowie ihre Entstehung aus Isobutylidendiphenylhydrazin gestatten die Bezeichnung *Pr-1n-Phenyl-3,3-Dimethylindolinol* (2).

Die Base ist nur in concentrirten Säuren löslich; diese Lösungen werden beim Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung der Base getrübt, die sich allmählich in Form von concentrisch gruppirten Krystallnadeln absetzt.

Die kalt bereitete Lösung der Base in Salzsäure vom specifischen Gewichte 1.124 gibt mit Ferrocyankalium, mit

Goldchlorid, mit Platinchlorid krystallinische Niederschläge, ebenso gibt sie mit Zinntetrachlorid ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches, gut krystallisiertes farbloses Doppelsalz, auch mit concentrirter Eisenchloridlösung fällt ein zunächst öliges, auf Zusatz von Salzsäure nach längerem Stehen krystallinisches Doppelsalz.

Mit Quecksilberchlorid gibt die salzsaure Lösung der Base ein schwer lösliches Doppelsalz, das unter dem Mikroskope Krystallprismen darstellt. Es schmilzt bei 124° C. unter Gasentwicklung und Rothfärbung. Diesem Quecksilberchloriddoppelsalze kommt nach dem vorgefundenen Gehalte an Quecksilber die Formel $C_{16}H_{16}NCl + HgCl_2$ zu.

0.2865 g des im Vacuum über Kalk getrockneten Doppelsalzes gaben 0.1267 g Schwefelquecksilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}NCl + HgCl_2$
Hg	38.12	37.89

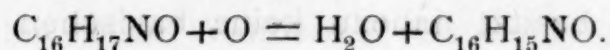
Sehr empfindlich ist die Base in saurer Lösung gegen Oxydationsmittel. So wird eine Lösung der Base in Salzsäure oder in concentrirter Schwefelsäure schon durch den Einfluss der Luft allmählich blauviolett. Sofort tritt diese Färbung ein nach Zugabe von einigen Tropfen verdünnter Lösungen von Kaliumnitrit, von Kaliumbichromat, von Wasserstoffsperoxyd, Chlorwasser; weniger schnell infolge der Zugabe eines Eisenoxydsalzes. Hingegen ruft eine Lösung von Kaliumnitrat die Blauviolett-färbung nicht hervor. Zum Nachweis von salpetriger Säure ist eine salzsaure Lösung dieser Base noch empfindlicher als Jodzinkstärke. Lösungen von Kaliumnitrit, die so stark verdünnt waren, dass sie, mit verdünnter Schwefelsäure und Jodzinkstärke versetzt, erst nach halbstündigem Stehen eine schwache Blaufärbung zeigten, riefen in der salzsauren Lösung der Base sofort die Blauviolett-färbung hervor. Desgleichen konnte in unreinen Brunnenwässern, die mit Jodzinkstärke und verdünnter Schwefelsäure erst allmählich die Blaufärbung zeigten, mit der salzsauren Lösung dieser Base, wenn das zu untersuchende Wasser zur Basenlösung gegeben

wurde, sofort eine blauviolette Färbung erkannt werden. Da anderseits Nitrate diese Färbung nicht hervorrufen und verdünnte Eisenoxydsalzlösungen erst nach langem, circa halbstündigem Stehen die blauviolette Färbung eben erst erkennen lassen, so ist die salzsaure Lösung dieser Base ein brauchbares Reagens, um salpetrige Säure in Brunnenwässern zu erkennen.

Während die Base, in saurer Lösung, durch Oxydationsmittel in diese, noch nicht näher untersuchte, mit blauvioletter Farbe in Wasser lösliche Verbindung übergeht, gibt sie bei der Oxydation in alkalischer Lösung ebenso wie das *Pr*-1-Methyl-3,3-Dimethylindolinol-(2) ein Indolinon.

Pr-1-Phenyl-3,3-Dimethylindolinon-(2).

Fast ganz vollständig vollzieht sich die Überführung des Indolinols in das Indolinon beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, so dass für diesen Process die folgende Gleichung aufgestellt werden kann:



Zur Ausführung dieser Oxydation wurden 5 g Indolinol in 50 cm^3 Alkohol (96 Volumprocent) gelöst und mit einer Lösung von 20 g Silbernitrat in 20 cm^3 Wasser und 80 cm^3 Alkohol unter Zusatz von überschüssigem Ammoniak zwölf Stunden hindurch am Rückflusskühler auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Dabei wurde durch wiederholte Zugabe von Ammoniak dafür gesorgt, dass die Mischung immer stark ammoniakalisch blieb. Der durch Eindampfen auf dem Wasserbade von Alkohol befreiten Mischung wurde das Indolinon durch Äther entzogen. Die ätherische, vom Silber abfiltrierte Lösung wurde, um etwa unoxydiertes Indolinol zu beseitigen, mit Salzsäure geschüttelt, mehrmals mit Wasser gewaschen und endlich mit entwässerter Pottasche getrocknet. Die ätherische Lösung ließ beim Verdunsten das Indolinon als braungelbes Öl zurück. Dieses wurde im Vacuum destilliert, wobei es unter 30 mm Druck vollständig bei 210–212° C. übergieng.

Das Destillat erstarrte nach wiederholtem Rühren mit einem Glasstabe fast vollständig zu einer krystallinischen

Masse. Diese lieferte nach dem Lösen in warmem Petroleumäther, vom Siedepunkte unter 60°C ., beim Abkühlen dieser Lösung durch Eiswasser farblose Krystalldrüsen, die unter dem Mikroskop aus dünnen Säulen zusammengesetzt erschienen. Die Krystalle änderten nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Petroleumäther ihren Schmelzpunkt nicht, er lag bei 72°C .

Die Elementaranalyse bestätigte die oben angegebene Zusammensetzung.

0.2325 g der krystallisierten Substanz gaben 0.6897 g Kohlendioxyd und 0.1385 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}$
C.....	80.90	81.01
H.....	6.62	6.33

Dieses Indolinon löst sich leicht in Alkohol sowie in Äther; in Petroleumäther ist es schwer, in Wasser nahezu unlöslich. Es besitzt nahezu keine basischen Eigenschaften mehr, so zum Beispiel löst es sich nur schwer selbst in concentrirter Salzsäure; diese stark saure Lösung gibt weder mit Platin- noch mit Goldchlorid Niederschläge. Ebenso konnte kein Quecksilberchloriddoppelsalz erhalten werden.

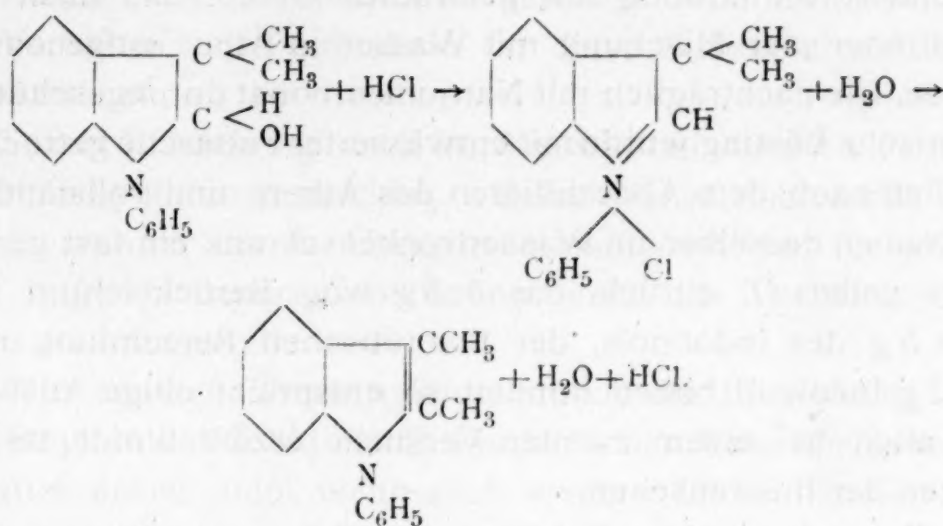
Die Lösung des Indolinons in concentrirter Schwefelsäure ist farblos und zeigt beim Verreiben mit einem Körnchen Kaliumbichromat die Farbenreaction der Indolinone, die aber in diesem Falle tiefblau, fast schwarz ist.

Pr-1-Phenyl-2,3-Dimethylindol.

Wird die Lösung von Pr-1-Phenyl-3,3-Dimethylindolinol-(2) in Salzsäure (specifisches Gewicht 1.124) auch nur gelinde erwärmt, so trübt sich dieselbe infolge der Bildung eines Indolderivates, welches nach der Analyse die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molecül enthält als das Indolinol, aus dem es entstanden ist.

Dieser Vorgang, der sich beim einstündigen Kochen mit Salzsäure von 1.19 specifischem Gewicht unter vollkommener

Umwandlung in das Indolinderivat vollzieht, geht nach dem Schema vor sich:



Hiebei geht das nach A. v. Baeyer als *gem*-Dimethylverbindung¹ zu bezeichnende Indolinol nach Abspaltung der bei der Salzbildung aufgenommenen Elemente der Salzsäure unter Wanderung der Methylgruppe an eine benachbarte Stelle in ein Indol über. Diese Wanderung der Methylgruppe, welche ich schon bei den gleichfalls als *gem*-Dimethylverbindungen zu bezeichnenden Basen, nämlich beim trimolekularen *Pr*-3,3-Dimethylindolenin² und dem *Pr*-1-Methyl-3,3-Dimethylindolinol³ nachgewiesen habe, steht nun, nachdem auch beim Isogeraniolen und Ionen eine Verwandlung der *gem*-Dimethylgruppen in zwei getrennte in Orthostellung befindliche Methyle durch A. v. Baeyer und V. Villiger⁴ nachgewiesen wurde, nicht mehr allein da.

Zur Darstellung des Indolderivates wurde (5 g) fein zerriebenes *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethylindolinol-(2) zunächst in 40 cm³ Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.19 in der Kälte gelöst und dann die Lösung nach Zugabe von Glasfäden, um

¹ A. v. Baeyer, Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. XXXI (1898), S. 2098.

² Monatshefte für Chemie, Bd. 16, S. 849.

³ Monatshefte für Chemie, Bd. 17, S. 265.

⁴ A. v. Baeyer, Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. XXXII (1899), S. 2499.

das sonst heftige Stoßen zu verringern, eine Stunde hindurch am Rückflusskühler gekocht. Dabei schied sich unter vorübergehender Rothfärbung ein gelbrothes Öl ab, das nach dem Verdünnen der Mischung mit Wasser in Äther aufgenommen wurde. Die nachträglich mit Natriumcarbonat durchgeschüttelte ätherische Lösung wurde mit entwässerter Pottasche getrocknet. Sie ließ nach dem Abdestillieren des Äthers und vollständigen Vertreiben desselben im Wassertrockenschrank ein fast geruchloses gelbes Öl zurück, das 4.5 g wog. Berücksichtigt man, dass 5 g des Indolinols, der theoretischen Berechnung nach, 4.62 g Indolinol bilden können, so entspricht obige Ausbeute, die auch bei einem zweiten Versuche erzielt wurde, 98 Procenten der theoretischen.

Zur vollständigen Reinigung wurde das Indol, welches bei gewöhnlichem Druck nicht ohne geringe Zersetzung bei circa 335—340° siedet, unter vermindertem Druck destilliert. Es gieng unter 60 mm Druck bei 228—230° nahezu vollständig über. Das Destillat konnte ich selbst nach dem Abkühlen auf —10° C. nicht zur Krystallisation bringen. Es bestand, wie die Elementaranalyse bewies, aus einer Verbindung von der Zusammensetzung des *Pr*-1-Phenyl-2,3-Dimethylindols.

- I. 0.2816 g Destillat gaben 0.8944 g Kohlendioxyd und 0.1699 g Wasser.
 II. 0.3202 g Destillat gaben 18.4 cm³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 738 mm Barometerstand und 20° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{16}H_{15}N$
C	86.61	—	86.87
H	6.76	—	6.79
N	—	6.4	6.33

Diese bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige, schwach fluorescierende Substanz ist selbst in concentrirter Salzsäure nur wenig löslich. Sie bildet mit alkoholischer Pikrinsäurelösung eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche bald zu einem Krystallbrei von dünnen langen Säulen erstarrt. Dieses noch-

mals aus heißem Alkohol umkrystallisierte, braun gefärbte Pikrat schmilzt bei 131°C .

Durch die kaum mehr basischen Eigenschaften und durch das Verhalten zu Pikrinsäure ist diese Substanz als Indol charakterisiert.

Seiner Entstehung nach ist dieses Indol als *Pr*-1-Phenyl-2,3-Dimethylindol anzusehen, welches bisher noch nicht dargestellt worden ist. In Übereinstimmung mit der für dieses Indol angenommenen Constitution steht das Verhalten desselben zu Jodmethyl.

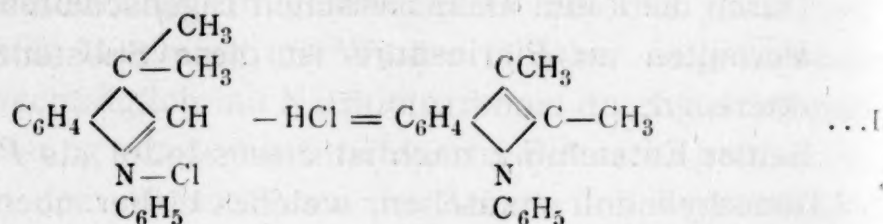
Wie nämlich Trimethylindol durch die Einwirkung von Jodmethyl in das Jodid der E. Fischer'schen Base übergeht, so gibt auch dieses Indol, wenn auch weniger leicht, nämlich erst nach sechsstündigem Erhitzen mit überschüssigem Jodmethyl im Rohre auf 130°C ., das Jodid des *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolins.

Nach dieser Behandlung des Indols mit Jodmethyl fanden sich nämlich neben einer roth gefärbten Flüssigkeit gelbe Krystalle vor, die nach dem Abwaschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol der Form nach vollständig, dem Schmelzpunkte nach annähernd mit dem Jodid des *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolins übereinstimmten.

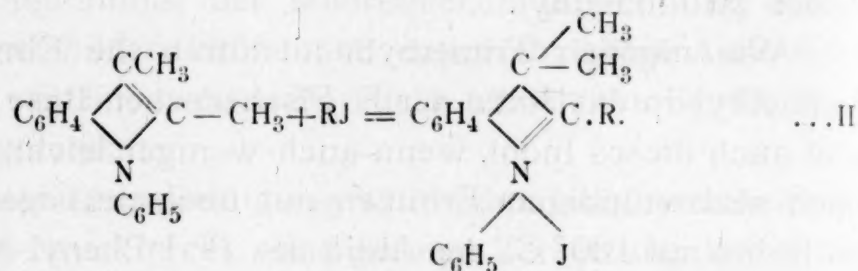
Die aus dem Jodide durch Übersättigen mit Lauge und Aufnehmen mit Äther gewonnene Base färbte sich an der Luft nach dem Verdunsten des Äthers alsbald roth. Ihre salzsaure Lösung gab mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung, die nach Zugabe von concentrirter Salzsäure, beim Stehenlassen, krystallinisch wurde. Dieses Doppelsalz schmolz bei 156°C ., ebenso wies der Schmelzpunkt des Quecksilberchloriddoppelsalzes, der bei 182° , statt bei 189° gefunden wurde, darauf hin, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Indol das Jodid des *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolins entstand.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf dieses Indol entspricht somit vollkommen der Bildung des Jodides der E. Fischer'schen Base aus dem Trimethylindol und dürfte nach folgendem Schema zu erklären sein, welches diesen Process als eine Umkehrung des Vorganges, durch den das Indol aus dem Indolinol entstanden ist, erscheinen lässt.

Wie nämlich nach I durch Abgabe von HCl die *gem*-Dimethylgruppe zerlegt wird,



bildet sich dieselbe nach II unter Addition von Halogenalkyl RJ wieder zurück:¹



Die verhältnismäßig gute Ausbeute an Indolinderivaten, die bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf die Phenylhydrazone des Isobutyraldehydes und des Isopropylmethylketons erzielt wurde, sowie besonders der Umstand, dass aus dem Diphenylhydrazin des Isobutyraldehydes überhaupt nur unter Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure das entsprechende Indolinol erhalten werden konnte, gab mir die Hoffnung, dass die beim Phenyl- und Methylphenylhydrazon des Acetaldehydes und Acetons vorher vergeblich versuchte

¹ Die Entscheidung, ob dieses Schema II thatsächlich dem Vorgange entspricht, wäre der experimentellen Prüfung zugänglich. Es fällt jedoch diese Untersuchung in das Arbeitsgebiet des Herrn G. Plancher, aus dessen zahlreichen, über die Einwirkung von Alkyljodiden auf Indole erfolgten Publicationen schon allerdings mehrere Beobachtungen erwähnt werden mögen, welche mit meiner obigen Auffassung des Vorganges übereinstimmen.

So entsteht nach Plancher (Gaz. chim. ital., 28, II, p. 376) aus *Pr*-2-Äthyl-3-Methylindol durch die Einwirkung von Jodmethyl nicht *Pr*-1-Methyl-2-Äthyl-3,3-Dimethylindoliumjodid, sondern *Pr*-1-Methyl-2-Methyl-3,3-Methyläthylindoliumjodid, d. h. es wandert das vorher an der Stelle 2 befindliche Alkyl nach 3 und das einwirkende Alkyl nach 2, wie obiges Schema II erkennen lässt.

Ebenso gibt *Pr*-2-Phenylindol mit Jodmethyl nicht *Pr*-1-Methyl-2-Phenyl-3,3-Dimethylindoliumjodid, sondern *Pr*-1-Methyl-2-Methyl-3,3-Methylphenylindoliumjodid (Gaz. chim. ital., 28, II, 394).

Darstellung von Indolinbasen nun unter Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure gelingen werde.

Diesbezüglich angestellte Versuche ließen jedoch erkennen, dass auch dieses Reagens weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° C. die der Indolinbildung nothwendig vorhergehende Abspaltung von Ammoniak bewirkte. In den hiebei erhaltenen, meist gefärbten Producten konnten entweder nur die unveränderten Hydrazone oder deren Spaltungsproducte, Phenyl- und Methylphenylhydrazin aufgefunden werden.

Dieses negative Resultat beweist neuerdings,¹ dass die Methylgruppe den zum Ringschluss erforderlichen Austritt von Wasserstoff nur bei höherer Temperatur zulässt.

Es scheint, wie auch schon G. Plancher² hervorhob, nur das in der Isopropylgruppe vorhandene, tertiär gebundene Wasserstoffatom bei diesen Versuchsbedingungen, welche noch nicht, wie die Chlorzinkschmelze, sofort zu Indolderivaten führen, den Ringschluss unter Abspaltung von Ammon zu gestatten.

Es steht diese Beobachtung auch in Übereinstimmung mit den Versuchen, welche Ad. Franke³ über die Umlagerung des Isobutyraldazins und anderer Derivate des Azimethylens anstellte, wonach eben nur ersteres ein Pyrazolinderivat lieferte, während die anderen Derivate mehr oder weniger glatt in die Componenten gespalten wurden.

¹ Vergl. K. Brunner, Über Indolinone. (III. Abhandlung.) Monatshefte für Chemie, 1897, S. 527.

² G. Plancher, Gaz. chim. ital., 28, II, p. 418 u. f.

³ Monatshefte für Chemie, 1899, Bd. 20, Heft IX angezeigt.

Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln

(I. Mittheilung)

von

Dr. V. v. Cordier.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. December 1899.)

Die Arbeiten von J. Schramm über die Reactionsweise der Halogene mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Belichtung, sowie von E. Pringsheim »Über die chemische Wirkung des Lichtes auf Chlorknallgas« haben neuerdings dargethan, dass das Licht unter gewissen günstigen Bedingungen einen ganz erheblichen Einfluss auf die Bildung von Halogenverbindungen auszuüben vermag.

J. Schramm¹ bewies durch zahlreiche Versuche mit Benzolhomologen (Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, secundären, tertiären Butylbenzol u. a. m.) einerseits und mit Halogenen andererseits, dass der Ort, wo Substitution durch das Halogen eintritt, von der Temperatur und der Belichtung insoferne abhängt, als dasselbe in absoluter Dunkelheit und bei niedriger Temperatur Wasserstoffatome des Benzolkernes, bei Belichtung und erhöhter Temperatur aber Wasserstoffatome der Seitenkette ersetzt.

Bei dem Studium der Einwirkung von Chlor auf Xylol, Mesytilen und Äthylbenzol fand er und K. Radziewanowsky²

¹ J. Schramm, Monatshefte für Chemie, IX, 842—854.

² J. Schramm und K. Radziewanowsky, Chemisches Centralblatt, 1898, I, 1019.

eine Abnahme der Lichtempfindlichkeit in dem Maße, wie die Anzahl der Seitenketten in *m*-Stellung zunimmt.

Im Verein mit J. Zakrzewsky¹ zeigte Schramm ferner, dass bei Toluol, Äthylbenzol und Metaxylole der Ersatz von Wasserstoffatomen durch Brom im gelben und grünen Licht viel leichter und rascher erfolgt als im blauen und violetten, dass also die Lichtqualität bei der Substitution eine Rolle spielt.

Bei seiner Untersuchung über das Verhalten des Chlorknallgases im Lichte hat E. Pringsheim² hauptsächlich Folgendes festgestellt:

1. Trockenes Chlorknallgas reagiert auf nicht zu intensive Belichtung fast gar nicht, nur bei starker Belichtung oder größerer Erwärmung explodiert es.

2. Die Bildung der Salzsäure erfolgt nicht direct, sondern es muss erst unter dem Einflusse des Lichtes ein Zwischenproduct, wahrscheinlich durch Zersetzung des Wasserdampfes, entstanden sein, welches dann die photochemische Induction hervorruft.

3. Die erste augenfällige Wirkung des Lichtes auf das lichtempfindliche Gasgemisch besteht in einer plötzlich eintretenden Volumvermehrung, die der Lichtintensität proportional ist.

Um nun zu sehen, inwieferne das Licht auch bei der Bildung von Chlorsilber aus Chlorgas und metallischem Silber von Einfluss sein kann, habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, deren Resultate im folgenden mitgetheilt werden sollen.

Der Apparat, mit dem sämtliche Versuche ausgeführt wurden, ist in Fig. 1 abgebildet. Die U-Röhre war durch gut eingeschliffene, Aufhängehaken (*a* und *a*₁) für das Silber (*b* und *b*₁) tragende Glasstoppeln (*c* und *c*₁) verschließbar und hatte ungefähr 75 cm³ Rauminhalt. Das Chlorgas wurde durch eine mit einem Schwanzhahn versehene Röhre (*d*), die in der Mitte der Krümmung seitlich angesetzt war, eingeleitet, theilte sich in zwei Ströme und trat dann oben, nachdem es in den

¹ J. Schramm und J. Zakrzewsky, Monatshefte für Chemie, VIII, 299–309.

² E. Pringsheim, Wiedemanns Annalen, Bd. 32 (1887), 384 ff.

beiden Schenkeln, von denen der eine dem Licht ausgesetzt, der andere verdunkelt war, das Silber berührt hatte, durch ein gemeinschaftliches Ableitungsrohr (*e*), das auch einen Hahn trug, wieder aus. Es wurde bei der Anfertigung dieser U-Röhren dafür Sorge getragen, dass die Dimensionen der Zu-, respective Ableitungsröhren und der beiden U-Rohrhälften ziemlich die-

selben waren, um eine möglichst gleiche Vertheilung des Chlorstromes zu erzielen.

Ungefähr 30 orientierende Vorversuche, mit Argandbrenner, Auer- und Bogenlicht¹ als Lichtquellen, zeigten im wesentlichen Folgendes:

1. Getrocknetes Chlor aus Mangansuperoxyd und Salzsäure führt nach einstündiger Einwirkung auf Silberblättchen sowohl, wie auch auf Rollen aus Silberdrahtnetz keine wägbare Zunahme derselben, weder im Licht, noch im Dunkeln herbei.

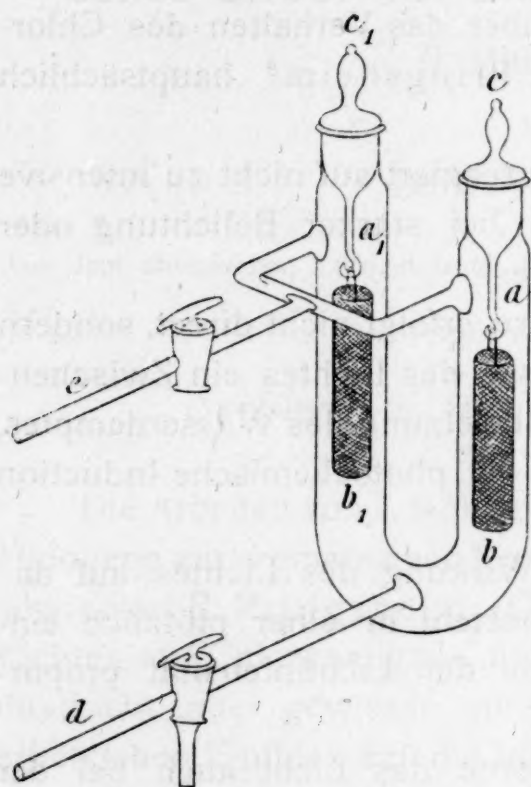


Fig. 1.

2. Die Gewichtszunahmen der Spiralen sind bei Verwendung von feuchtem Chlorgas im Lichte größer als im Dunkeln.

3. Beim Wägen der Spiralen in atmosphärischer Luft treten Unregelmäßigkeiten auf, indem das Gewicht der Silbernetze nach längerem Liegen größer gefunden wird als gleich nach dem Versuche, was vermuthlich auf die Bildung von Oxychloriden zurückzuführen sein dürfte.

Infolge dieser Erfahrungen wurde die experimentelle Anordnung in der Form, wie sie zu diesen Vorversuchen gedient hatte, verlassen und der Apparat nunmehr folgendermaßen abgeändert:

¹ 7 Ampère-Lampe mit Handregulierung.

1. Wurde Chlor sauerstofffrei aus Kaliumbichromat und Salzsäure gewonnen, da das nach der früher erwähnten Methode hergestellte Gas möglicherweise flüchtige Schwefelverbindungen, Oxyde des Chlors und Sauerstoff enthalten könnte.¹ Das Chlorgas wurde dann ungetrocknet durch einen mit destilliertem Wasser gefüllten Geißler'schen Kaliapparat geleitet, um mitgerissene Salzsäuredämpfe zu entfernen. Durch ein T-Rohr mit ganz gleichen Armen gelangte dann das Chlor zum Silber.

2. Wurden statt einem U-Rohr deren zwei gleich große, statt zwei Spiralen, zwei Spiralenpaare verwendet und eines von diesen in einem innen schwarzen Holzkästchen vor Licht geschützt. Die Silberrollen, aus feinmaschigem Drahtnetz (chemisch reinen Silbers von Heräus) bestehend, hatten eine Länge von 4—5 *cm*, einen Durchmesser von 1 *cm*, 1½ bis 2 Windungen und wogen im Mittel 1.5 *g*. Der Silberdraht selbst hatte eine Dicke von 0.15 *mm*. Die Anzahl der Maschen auf den Quadratcentimeter des Netzes betrug 360. Vor der Wägung wurden die U-Röhren mit Kohlensäure gefüllt.

3. Wie früher erwähnt wurde, muss der Zutritt des Luft-sauerstoffs zu den einmal mit Chlorsilber überzogenen Spiralen vermieden werden. Deshalb wurde der Apparat so eingerichtet, dass die auf gewöhnliche Weise im Kipp'schen Apparat erzeugte, zur vollständigen Entfernung des Sauerstoffes über glühendes Kupfer geleitete und durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknete Kohlensäure direct nach dem Chlor zu den Spiralenpaaren gelangen konnte. Dies wurde durch ein System von Hähnen, welche in die für Kohlensäure und Chlor theilweise gemeinschaftliche Leitung eingeschaltet worden waren, erreicht.

4. Da auch noch Bedenken erhoben wurden, ob nicht das diffuse Tageslicht den molecularen Zustand des Chlorgases auf seinem Wege zum Silber in irgendeiner Weise verändert, wurden sowohl das Chlorentwicklungsgefäß, als auch die Zuleitungsröhren mit Stanniol umwickelt.

¹ A. Gautier und H. Hélier, Comptes-rendus, 1898, II, 1128 und 1267.

5. Ließ ich das aus den beiden U-Röhren kommende Chlor unter Wasser austreten, um durch Verschieben der Ableitungsröhren unter dem Flüssigkeitsniveau beiderseits den Druck und damit die Geschwindigkeit des Gasstromes gleich erhalten zu können.

6. Schließlich wurde zwischen die zu belichtende U-Röhre und die Lichtquelle ein Wärmeabsorptionsgefäß, gefüllt mit einer wässerigen Eisenvitriollösung (1 Grammmolekül in 1000 cm^3 Wasser¹) eingeschaltet. Die Absorptionsflüssigkeit musste mittelst eines Schlangenrohres gekühlt werden, da sie sonst infolge der großen Wärmeabsorptionsfähigkeit bei kräftigen Lichtquellen ins Sieden gerieth.

Die Verwendbarkeit dieses für Druck und Vacuum vollkommen dichten Apparates wurde dadurch constatirt, dass zunächst die Temperaturen sowohl in der im Dunkeln befindlichen, als auch in der belichteten U-Röhre gemessen wurden. Sie betrugen, als durch die leeren Röhren im Licht (Bogenlampe) und im Dunkeln eine halbe Stunde Chlor geleitet wurde, beiderseits constant 25° C., und als an die beiden Thermometer Silberspiralen gehängt worden waren, schwankten sie durch eine Stunde zwischen 29 und 31° C. in beiden Apparaten. Nach diesem Befunde konnte eine Differenz in den Zunahmen der verdunkelten und belichteten Spiralen absolut nicht die Folge eines Temperaturunterschiedes in den Röhren sein.

Weiters war noch zu bedenken, ob nicht der Apparat an und für sich schon dem einen Spiralenpaare mehr Chlor zuführt als dem anderen. Deshalb wurden gewogene Spiralen bei völliger Dunkelheit in den beiden U-Röhren dem Chlorstrom ausgesetzt und die Chloraufnahmen ermittelt, welche sich bei dreimaliger, je eine Stunde während der Einwirkung einstellten. Die Silbernetzrollen waren vorher mit Cyankaliumlösung, destilliertem Wasser, stark verdünnter Salpetersäure und wieder mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 105° C. getrocknet worden.²

¹ Zsigmondy, Wiedemanns Annalen, Bd. 49 (1896), 531 ff.

² Es ist dies die bei allen meinen Versuchen angewandte Reinigungsmethode.

	Zunahme bei	
	Spirale I	Spirale II
Nach der 1. Stunde	0·330/0	0·290/0
Nach der 2. Stunde	0 36	0·33
Nach der 3. Stunde	0·49	0·46

Da die Zunahmen nur unwesentlich voneinander abweichen, so kann der Apparat auch in dieser Richtung als verlässlich angesehen werden.

Versuche mit verschiedenen Lichtquellen.

Zunächst will ich die Art und Weise der Ausführung dieser Versuche kurz skizzieren: Die beiden U-Röhren wurden mit trockener Kohlensäure gefüllt und gewogen, dann die gereinigten Silberspiralen in dieselben eingehängt, wieder Kohlensäure eingeleitet und nochmals gewogen. Sobald die U-Röhren an den Apparat angeschlossen und das Chlorentwicklungsgefäß sowohl, wie auch die Zuleitungsröhren mit Chlor gefüllt waren, wurden die betreffenden Hähne im Dunkeln geöffnet und das Chlor im langsamen Strom über die Spiralen geleitet, nachdem die Lichtquelle — Bogenlampe, Auerbrenner oder Argandlampe — in einer bestimmten, dann aber stets eingehaltenen Entfernung gegen das eine Spiralenpaar in Thätigkeit gesetzt, das andere aber von jeder Belichtung sorgfältig abgeschlossen worden war. War die beliebig festgesetzte Zeitdauer der Einwirkung — gewöhnlich eine Stunde —, während welcher die belichteten Spiralen in gleichen Zwischenräumen gedreht wurden, verstrichen, so wurde das Chlor aus den U-Röhren wieder behufs Wägung durch trockene Kohlensäure verdrängt. Dieser Vorgang wurde mit denselben Spiralen, ohne sie vom Chlorsilber zu befreien, bis zu fünfmal wiederholt, erfuhr aber später einige kleine Änderungen, die gelegentlich erwähnt werden sollen. Die Versuche wurden in der Nische eines Arbeitsraumes ausgeführt, der durch schwarze Vorhänge so weit verdunkelt worden war, dass das dennoch eindringende Tageslicht zu den Manipulationen am Apparat kaum hinreichte und eine Beleuchtungsflamme zeitweilig für kurze Zeit angezündet werden musste.

Drei mit den früher genannten Lichtquellen von so verschiedener Intensität nach dieser Methode ausgeführte Versuchsreihen (I, II und III) ergaben folgende Resultate:

Versuchsreihe I. Lichtquelle Argandbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte		Im Dunkeln	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Nach der 1. Stunde.....	0·25	0·24	0·16	0·15
Nach der 2. Stunde.....	0·56	0·51	0·39	0·41
Nach der 3. Stunde.....	0·66	0·71	0·44	0·48
Nach der 4. Stunde.....	0·68	0·74	0·44	0·50

Versuchsreihe II. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte		Im Dunkeln	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Nach der 1. Stunde.....	0 35	—	0·13	—
Nach der 2. Stunde.....	0·47	—	0 25	—
Nach der 3. Stunde.....	0·51	—	0·28	—
Nach der 4. Stunde.....	0·56	0·53	0·30	0·25

Versuchsreihe III. Lichtquelle Bogenlampe.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte		Im Dunkeln	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Nach der 1. Stunde.....	0·36	0·34	0·09	0·24
Nach der 2. Stunde.....	0·48	0·37	0·31	0·24
Nach der 3. Stunde.....	0·48	0·42	0·31	0·26
Nach der 4. Stunde.....	0·48	0·46	0·32	0·28

Wie ersichtlich, erfolgt thatsächlich im Licht eine größere Chloraufnahme wie im Dunkeln. Auffallend ist es aber, dass in diesem Falle der größten Lichtintensität die geringste Aufnahme von Chlor entspricht und umgekehrt. Die Erklärung dafür soll später gegeben werden.

Der Verlauf dieser Chloraufnahme ist in den meisten Fällen der, dass in der ersten Stunde die Einwirkung des Chlorgases, sowohl im Licht, als auch im Dunkeln am lebhaftesten erfolgt, in der zweiten und dritten Stunde mehr oder weniger

abnimmt, bis sie nach der vierten oder fünften Stunde nahezu ihr Ende erreicht hat. Hat das Chlor eine halbe oder ganze Stunde auf das Silbernetz eingewirkt, so ist gewöhnlich schon dem Aussehen nach ein Unterschied insoferne zu bemerken, als die belichtete Spirale eine graue Oberfläche zeigt, während die verdunkelte noch ihren metallischen Glanz oder höchstens einzelne graue Flecken aufweist. Nach der zweiten Stunde ist dieser Unterschied nicht mehr wahrzunehmen. Es wäre denkbar, dass die während dem Wägen unvermeidliche Belichtung der Spiralen mit diffusem Tageslicht daran die Schuld insoferne trägt, als feuchtes Chlorsilber, nach Beobachtungen von E. Sonstadt,¹ sich am Licht unter Abscheidung von Wasserstoff-superoxyd und Silbersuboxyd zersetzt, welches letzteres dann gegen Chlor reactionsfähiger wäre. Ebenso könnte man vermuthen, dass das Tageslicht überhaupt irgend einen Einfluss auf den weiteren Gang der Chloraufnahme, namentlich bei der verdunkelten Spirale ausübt. Deshalb wurden bei der Versuchsreihe II *b* die Spiralen ohne Unterbrechung vier Stunden dem Chlorstrom ausgesetzt. Wie die angeführten Zahlen zeigen, ist die Differenz der Zunahmen in den beiden correspondierenden Versuchsreihen II *a* und II *b* eine ganz unwesentliche, und der Unterschied im Aussehen der beiden Spiralen, der nach diesem Dauerversuch nicht zu bemerken war, nur auf die im Lichte schon nach der ersten Stunde weiter vorgeschrittene Reaction zurückzuführen. Zu erwähnen ist, dass es für das Maximum der Chloraufnahme ganz irrelevant ist, ob ganz frische oder schon einmal verwendete und vom Chlorsilberüberzug befreite Spiralenpaare zum Versuche dienen. Allerdings ist bei gebrauchten Silbernetzen der Gang der Zunahmen nicht derselbe wie bei frischen, sondern erfolgt, vermuthlich wegen der corroderten Oberfläche, meistentheils in rascherem Tempo. Ebenso gleichgiltig ist es, ob Spiralen, die einmal im Dunkeln dem Chlor ausgesetzt waren, bei einem späteren Versuche belichtet werden oder umgekehrt.

Um ferner die Beziehungen kennen zu lernen, die zwischen den Chloraufnahmen im Licht und den Lichtintensitäten

¹ E. Sonstadt, Proc. Chem. Soc., 1898/99; Nr. 198, 179—182.

bestehen, ließ ich auf Spiralenpaare, die nach der gewöhnlichen Reinigung vorsichtshalber noch ausgeglüht¹ worden waren, dieselbe Lichtquelle — Auerbrenner — zuerst in der bei den früheren Versuchen eingehaltenen Entfernung (Versuchsreihe IV) — ungefähr 30 *cm* — unter sonst gleichen Versuchsbedingungen einwirken, rückte aber dann, bei Wiederholung des Versuches, den Auerbrenner von den Spiralen auf den doppelten Abstand weg (Versuchsreihe V). Bei diesen Versuchen war im übrigen jedes andere Licht ausgeschlossen. Da mir aber der Chlorstrom aus Kaliumbichromat und Salzsäure

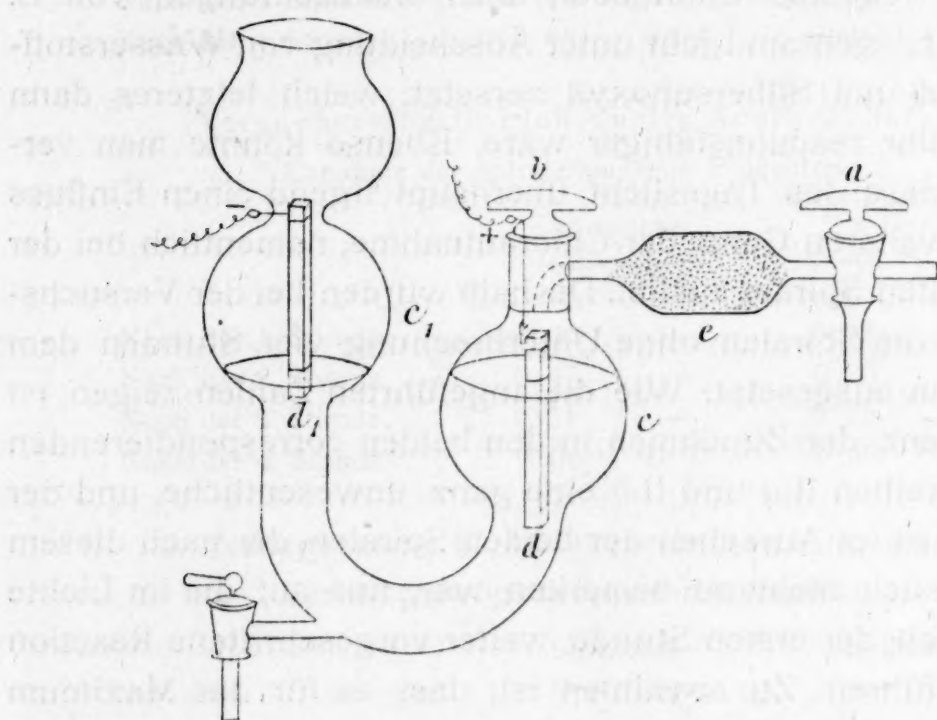


Fig. 2.

für diese feineren Versuche zu unregelmäßig erschien, erzeugte ich einen constanten, nicht intermittierenden Gasstrom durch Elektrolyse von Salzsäure in einem Apparate, der die in Fig. 2 abgebildete Form hatte. Sobald der Gasstrom durch Drehen des Hahnes *a* oder des durchbohrten Stopfels *b* unterbrochen wurde, drängte das noch entstehende Chlor die Salzsäure aus

¹ Bei Versuchsreihe IV und V wurden je zwei Spiralenpaare in einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre knapp vor dem Versuch, bei Versuchsreihe VI—VIII aber, um auch diese Bedingungen bei allen Spiralen gleich zu gestalten, sämtliche für diese Versuche nöthigen Silbernetzrollen auf einmal in einem Muffelofen ausgeglüht.

der Kugel c nach c_1 zurück, wodurch der Contact mit den Elektroden und damit die Chlorentwicklung aufhörte; e ist Glaswolle zum Filtrieren des Gases. Als Stromquelle diente eine vierzellige Accumulatorenbatterie. Die Salzsäure hatte das specifische Gewicht 1.148 und konnte solange verwendet werden, bis dasselbe auf 1.100 herabgegangen¹ war, was durch Untersinken eines auf dieses specifische Gewicht geachteten Schwimmers ersichtlich wurde. Die Elektroden, d und d_1 , bestanden aus Gaskohle, die mit Königswasser gewaschen, ausgeglüht und mit eingeschmolzenen Platiniridiumdrähten in den Apparat eingehängt waren. Hatte sich die Salzsäure mit Chlor gesättigt, so konnte der Apparat an die Zuleitungsröhren angeschlossen und der Versuch unter Beobachtung der früher erwähnten Vorsichtsmaßregeln begonnen werden. Ein solcher (Versuchsreihe IV) ergab folgendes Resultat:

Versuchsreihe IV. Lichtquelle Auerbrenner. Einfacher Abstand.
Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde.....	0.17	0.08
Nach der 2. Stunde.....	0.35	0.27
Nach der 3. Stunde.....	0.40	0.30

Bei der Versuchsreihe V wurden die beiden U-Röhren, nachdem sie leer und mit den Spiralen gewogen worden waren, evacuirt, damit dann das Chlor bei Beginn des Versuches die Spiralen auf ihrer ganzen Oberfläche so ziemlich gleichzeitig traf und nicht erst die Kohlensäure successive aus den U-Röhren verdrängen musste. Das Evacuieren der U-Röhren vor dem Zutritte des Chlors zu den Spiralen wurde dann bei allen folgenden Versuchen vorgenommen.

Versuchsreihe V. Lichtquelle Auerbrenner. Doppelter Abstand.
Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde.....	0.31	0.22
Nach der 2. Stunde.....	0.33	0.22
Nach der 3. Stunde.....	0.37	0.28

¹ Bunsen und Roscoë, Annalen der Phys. und Chem. (1857), 176, 43 ff.

Bei den folgenden, den eben angeführten ganz ähnlichen drei Versuchsreihen (VI bis VIII) rückte ich mit der Lichtquelle (Auerbrenner), nachdem die Chloreinwirkung in der einfachen und doppelten Entfernung wiederholt worden war, bis auf den dreifachen Abstand weg. Der einfache Abstand war von Haus aus etwas kleiner als der bei den Versuchsreihen IV und V.

Versuchsreihe VI. Lichtquelle Auerbrenner. Einfacher Abstand.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde.....	0·17	0·12
Nach der 2. Stunde.....	0·29	0·19
Nach der 3. Stunde.....	0·49	0·26

Versuchsreihe VII. Lichtquelle Auerbrenner. Doppelter Abstand.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde.....	0·16	0·06
Nach der 2. Stunde....	0·26	0·18
Nach der 3. Stunde.....	0·29	0·22

Versuchsreihe VIII. Lichtquelle Auerbrenner. Dreifacher Abstand.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde.....	0·13	0·10
Nach der 2. Stunde.....	0·18	0·12
Nach der 3. Stunde.....	0·24	0·21

Die angeführten Zahlen, namentlich die der Versuchsreihen VI bis VIII, zeigen, dass die verminderte Lichtintensität den Grad der Chloraufnahme herabsetzt. Dies gilt aber nur, wenn die Lichtintensität innerhalb nicht allzu weiter Grenzen variiert wird, wie es etwa bei der Verwendung von Bogenlicht einerseits und Argandbrenner anderseits geschieht. Die auf den ersten Blick frappierende Thatsache, dass dem intensiven

Bogenlichte (Versuchsreihe III) eine kleinere Chloraufnahme entspricht als dem so viel schwächeren Licht einer Argandlampe (Versuchsreihe I), findet ihre einfache Erklärung in einer jüngst erschienenen Abhandlung von H. Scholl.¹

In dieser Veröffentlichung wird nämlich gezeigt, »dass bei der Belichtung von Jodsilber kein chemischer Process, sondern eine mechanische Zertheilung der belichteten Schichte unter dem katalytischen Einflusse von Oxydationsmitteln, wie Sauerstoff und Jod, eintritt«. Ferner, »dass, sobald sich unter der Jodsilberschichte noch eine Silberunterlage befindet, diese letztere jodiert wird, und gleichzeitig von der äußeren Oberfläche nach unten fortschreitend eine Reduction des Jodsilbers zu Silber stattfindet, wobei auch Oxydationsmittel katalytisch mitwirken«.

Da bekanntermaßen die oxydirenden Eigenschaften der Halogene vom Jod über Brom zum Chlor stufenweise zunehmen, so ist von vorneherein nicht ausgeschlossen, dass auch das Chlor jene katalytische Wirkung auszuüben imstande ist. Vermag aber Chlor dasselbe, was Jod vermag, so dürfte bei dem intensiven Bogenlichte der Reductionsprocess gegenüber der Chloraufnahme überwiegen, während bei dem unvergleichlich schwächeren Lichte der Argandlampe das Gegentheil eintritt und auf diese Weise im ersten Falle (Bogenlampe) die geringere, im zweiten (Argandlampe) die größere Zunahme zu erklären sein.

Um zu erfahren, inwieweit unter den bei meinen Versuchen obwaltenden Bedingungen die von E. Sonstadt² nachgewiesene Zersetzung des Chlorsilbers durch einfache Belichtung bestätigt werden kann, ließ ich auf chlorierte Silberspiralen Auerlicht (Versuchsreihe IX) und Bogenlicht (Versuchsreihe X) einwirken und leitete gleichzeitig über diese, wie auch über chlorierte Silberspiralen, die im Dunkeln gehalten wurden, ein indifferentes Gas — Kohlendioxyd. Nach mehrstündiger Belichtung zeigten die Spiralen im Dunkeln keine, die anderen aber so ziemlich die gleiche Gewichtsabnahme.

¹ H. Scholl, Wiedemanns Annalen, 1899, LXVIII, 149 ff.

² E. Sonstadt, Proc. Chem. Soc. 1898/99; Nr. 198, 179—182.

Versuchsreihe IX. Lichtquelle Auerbrenner.

Abnahme der chlorierten Spiralen bei Belichtung in Procenten.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Nach der 1. Stunde.....	0·06	0·03	0·11
Nach der 2. Stunde.....	0·06	0·09	0·15
Nach der 3. Stunde.....	0·06	0·09	—

Versuchsreihe X. Lichtquelle Bogenlampe.

Abnahme der chlorierten Spiralen bei Belichtung in Procenten.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Nach der 1. Stunde.....	0·07	0·06	0·05
Nach der 2. Stunde..	0·07	—	0·08

Von Interesse war ferner zu wissen, ob das Licht die größere Zunahme dadurch bewirkt, dass es das Chlor an und für sich reactionsfähiger macht, oder ob nothwendig auch die von Chlorgas umspülten Silberspiralen während der Reaction vom Lichte getroffen werden müssen. Zu diesem Zwecke wurde das in völligem Dunkel erzeugte und geleitete Chlor in einem Aste der Leitung, bevor es zu dem einen Spiralenpaar gelangt war, zuerst mit einem gewöhnlichen Schnittbrenner (Versuchsreihe XI), dann mit Bogenlicht (Versuchsreihe XII) beleuchtet. Beide Spiralenpaare befanden sich in Holzkästchen, vom Lichte sorgfältig abgeschlossen. Die übrigen Versuchsbedingungen blieben dieselben.

Versuchsreihe XI. Lichtquelle Schnittbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Bei belichtetem Chlorstrom	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde.....	0·12	0·13
Nach der 2. Stunde.....	0·19	0·21

Versuchsreihe XII. Lichtquelle Bogenlampe.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Bei belichtetem Chlorstrom				Im Dunkeln			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Nach der 1. Stunde	0·26	0·09	0·09	0·12	0·12	0·06	0·04	0·07
Nach der 2. Stunde	0·38	0·17	0·17	0·17	0·23	0·11	0·11	0·11
Nach der 3. Stunde	0·43	0·22	0·19	0·19	0·41	0·12	0·14	0·13
Nach der 4. Stunde	—	0·22	—	—	—	0·14	—	—

Wie die angeführten Zahlen zeigen, übt das Licht bei geringer Intensität (Schnittbrenner) keinen merklichen Einfluss auf die Reaction zwischen dem Gas und dem Silber aus. Anders verhält es sich aber bei Belichtung des Chlorstroms mit intensivem Lichte (Bogenlampe). In diesem Falle muss eine Zustandsänderung des Chlorgases selbst angenommen werden, die eine Steigerung der Chloraufnahme seitens des Silbers zur Folge hat.

Eine ähnliche, vielleicht sogar die gleiche Zustandsänderung des Chlors wird herbeigeführt, sobald man durch dasselbe, bevor es das in völligem Dunkel befindliche Silber trifft, den Funken eines kräftigen Inductoriums constant durchschlagen lässt. Bei diesen Versuchen bemerkte ich eine um das Doppelte gesteigerte Zunahme des einen Spiralenpaares gegenüber demjenigen, auf das der Chlorstrom im Dunkeln, so wie er von der Zersetzungszelle kam, eingewirkt hatte. Zum Versuch XIII *a* dienten schon einmal gebrauchte und dann gereinigte Silberspiralen, zum Versuch XIII *b* aber völlig neue, im Muffelofen ausgeglühte Silbernetze.

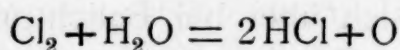
Versuchsreihe XIII.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Bei elektrisiertem Chlorstrom		Bei unverändertem Chlorstrom	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Nach der 1. Stunde.....	0·17	0·16	0·08	0·08
Nach der 2. Stunde.....	0·24	0·28	0·11	0·11

Wie man sieht stimmen die gefundenen Werte für die Zunahme in den Versuchsreihen XII *b*, *c* und *d*, respective XIII *a* und *b* untereinander gut überein. Es sind aber auch die Zunahmen bei intensiver Belichtung des Chlorstroms für sich fast gleich denjenigen, die ich erhielt, als der Inductionsfunke durch das Chlor schlug. Aus diesen Thatsachen könnte möglicherweise der Schluss gezogen werden, dass der Einfluss des elektrischen Funkens und der des Bogenlichtes auf das Chlor ein und derselbe ist.

Es mag vorläufig dahingestellt bleiben, ob es sich hierbei um eine bloße Zustandsänderung, vielleicht um einen Zerfall in Ionen, handelt, oder ob etwa der durch die Gleichung:



ausgedrückte Vorgang eine Rolle mitspielt. Die S. 186 erwähnten Beobachtungen über den Einfluss des Luftsauerstoffes auf die Gewichtsänderung der Spiralen sind der letzteren Auffassung günstig, desgleichen die früher citierten Resultate der Scholl-schen Untersuchungen.

Ähnliche Versuche, mit demselben Apparat und Kupfer-spiralen ausgeführt, zeigten, dass bei diesem Metall und meiner Versuchsanordnung nicht im Entferntesten eine solche Regelmäßigkeit in der Chloraufnahme wie bei den Silbernetzen zu erzielen ist. Deshalb und weil die Reactionsweise von Chlor und Silber noch ein weites Feld für die Untersuchung bietet, wurden die Versuche mit Kupfer eingestellt.

Die Resultate der vorstehenden Untersuchungen kurz zusammenfassend, ergibt sich Folgendes:

1. Über Schwefelsäure getrocknetes Chlor wirkt auf Silber sowohl im Licht, als auch im Dunkeln fast gar nicht ein, wie bekanntlich auch umgekehrt trockenes Chlorsilber im Lichte nicht zersetzt wird.

2. Bewirkt das Licht beim feuchten Chlor dem Silber gegenüber eine Steigerung der Reactionsfähigkeit, und zwar ist diese Steigerung abhängig von der Lichtintensität, die in nicht allzu weiten Grenzen variirt werden darf, da sonst der nebenher vorsich gehende Reductionsprocess überwiegt und die Steigerung beeinträchtigt.

3. Belichtung des chlorierten Silbers im indifferenten Gas-strome hat eine Gewichtsabnahme zur Folge, die durch die Annahme einer Zersetzung des Chlorsilbers erklärt werden kann.

4. Wird das Chlor für sich intensiv belichtet, bevor es mit dem Silber in Berührung kommt, so tritt ebenfalls eine Steigerung der Chloraufnahme ein.

5. In gleicher Weise begünstigt der durch das Chlor hindurchschlagende Inductionsfunke die Reaction.

6. Kupfer, mit Chlor auf ähnliche Art behandelt, liefert keine in einer gewissen Regelmäßigkeit stehenden Resultate.

Da die im Vorangegangenen besprochenen Versuche sich weder mit dem Einflusse der Lichtqualität auf die Chloraufnahme des metallischen Silbers, noch mit der Reactionsweise zwischen Brom und Metall beschäftigten, so sollen nun in dieser Hinsicht Versuche ausgeführt und auch noch die Wirkungsweise der Röntgenstrahlen studiert werden, und ich hoffe, in nächster Zeit darüber Näheres referieren zu können.

Über die Einwirkung von Menthol auf Acet- essigester

(vorläufige Mittheilung)

von

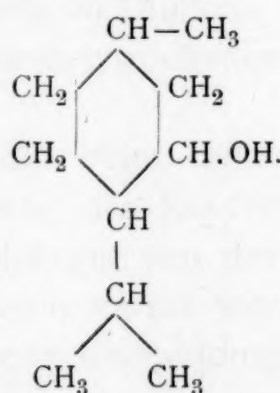
Dr. Paul Cohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ed. Lippmann an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jänner 1900.)

Das Menthol findet schon seit Jahren eine ausgedehnte und vielfache Verwendung in der Medicin.

Zahlreiche Untersuchungen¹ über sein Verhalten den gebräuchlichen Reaktionsmitteln gegenüber, die Herstellung vieler Mentholderivate, lassen seine Constitutionsformel als die eines Hexahydrooxyparacymols² (Methyl-1-Isopropyl-4-Cyclohexanol-3) nahezu sicher erscheinen:



Durch die Anwesenheit der Hydroxylgruppe ist das Menthol nach den Untersuchungen von Menschutkin³ als Alkohol

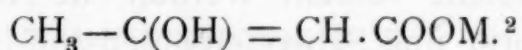
¹ Nägeli, Berl. Ber., 16, 499; Brühl, Berl. Ber., 24, 3375; Beckmann, Ann., 250, 358 ff.; Kondakow, Berl. Ber., 28, 1619 ff.; Jünger und Klages, Berl. Ber., 29, 317; Oppenheim, Ann., 120, 351; Arth, Annales de chimie et de physique [6], 7, 483 u. Berl. Ber., 19, 436.

² Wagner, Berl. Ber., 27, 1638.

³ Journal der russ. Chem. Gesellsch., 13, 569.

und zwar als ein secundärer charakterisiert. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, wie Acetessigester auf Menthol einwirkt. Eine Arbeit von Peters¹ »Über den Einfluss von Alkoholen auf die Carboxylalkylgruppen der Acetessigester« gab einen Anhaltspunkt für die Art der zu erwartenden Reaction. Wird Acetessigäthylester mit überschüssigen Alkoholen erhitzt, entstehen die den betreffenden Alkoholen entsprechenden Ester der Acetessigsäure unter gleichzeitigem Austritt von Äthylalkohol. Man konnte demnach Acetessigmenthylester als Reactionsproduct erwarten, was durch die nachfolgenden Versuche bestätigt erscheint.

Darstellung von Acetessigmenthylester.



20 g Menthol wurden mit äquimolekularen Mengen Acetessigester in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler im Ölbad erhitzt. Und zwar fand ich durch mehrere Versuche es als zweckmäßig, die Temperatur durch nahezu 4 Stunden zwischen 140 und 150° constant zu erhalten. Die anfangs aus zwei Schichten bestehende Lösung färbt sich bis 140° gar nicht. Bei dieser Temperatur entweicht Äthylalkohol und die Flüssigkeit wird allmählich schwach braun gefärbt. Der entweichende Äthylalkohol wurde gewogen, und entspricht die gefundene Menge, abgesehen von kleinen Versuchsfehlern, der theoretisch berechneten.

Der Vacuumdestillation unterworfen, ergab das nach Menthol riechende Product folgende Fractionen:

I. Von 30—90° gieng bei 11 *mm* Luftdruck ein dünnflüssiges, zum Theil aus Alkohol und Acetessigester bestehendes Gemenge über;

II. von 90—130°, 11 *mm*, eine etwas dickere, aus Menthol und — wie sich später ergab — aus Dehydracetsäure — deren Bildung bei bloßer Destillation von Acetessigester bekannt ist — bestehende Flüssigkeit über.

¹ Ber., 20, 3323; Ann., 257, pag. 258 u. 357 ff.

² M bedeutet den Menthylrest.

III. Zwischen 130—147°, bei 11 *mm*, erhielt ich die Hauptmenge als ein öliges, farbloses, schwach nach Menthol riechendes Product. Als Rückstand blieben wenige Tropfen eines dunkelbraunen harzigen Körpers.

Die ersten zwei Fractionen erstarren nach einigen Tagen und bilden ein Gemenge von Menthol, Acetessigester und Dehydracetsäure. Die dritte Fraction wurde zur Reinigung nochmals fractioniert und ergab ein bei 11 *mm* und 145° siedendes, farbloses, öliges Product, das in Eis sofort erstarrt. Der zu gut ausgebildeten Nadeln erstarrte Körper, Schmelzpunkt 30—32°, kann aus verdünntem Weingeist, in Eismischung zu silberglänzenden weißen Nadeln umkrystallisiert werden, die in Wasser nicht löslich sind, von Alkalien oder verdünnten Säuren in der Wärme leicht verseift werden. In Äther, Weingeist, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist er sehr leicht löslich. Nachdem durch die Verseifung der Körper als der Ester des Menthols und der Acetessigsäure erkannt und durch zweimalige Fractionierung ganz rein erhalten war, wurde er der Analyse unterworfen.

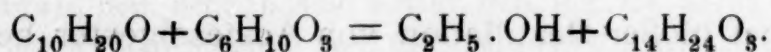
Dieselbe ergab:

0·2015 g Substanz gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·5160 g Kohlensäure und 0·1810 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{24}O_3$
H	9·98	10
C	69·84	70

Sein Verhalten gegen Alkalien, die aus der Analyse sich ergebende Summenformel zu $C_{14}H_{24}O_3$, lässt also folgende Deutung des Reactionsverlaufes zwischen Menthol und Acetessigester zu:



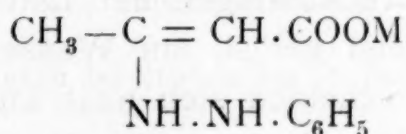
Optisches Verhalten.

Wie zu erwarten stand, konnte die Substanz vermöge der asymmetrischen Kohlenstoffatome optisch active Eigenschaften

besitzen. Herr Prof. J. Mauthner war so freundlich, das Drehungsvermögen des Esters zu bestimmen. Als Mittel aus mehreren Bestimmungen ergab sich die Ablenkung nach links zu -55.81° für Natriumlicht. Um das spezifische Drehungsvermögen zu ermitteln, bestimmte ich zunächst das spezifische Gewicht des Körpers. Die Substanz fand ich leichter als Wasser, und zwar von der Dichte 0.986 bei 15°C. bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

$$(\alpha)D = \frac{\alpha D}{d} = \frac{-55.81^\circ}{0.996} = 56.60^\circ.$$

Hydrazid.



Nach den schönen Untersuchungen von Neff¹ sollte Phenylhydrazin in bekannter Weise darauf einwirken. Tatsächlich erfolgt glatt die Bildung des erwarteten Hydrazids.

5 g des Esters wurden mit 2.5 g (1 Molecül) Phenylhydrazin in einem Kolben zum Schmelzen gebracht. Sobald die beiden Körper geschmolzen sind, entsteht unter Wärmeentwicklung eine weiße Trübung, die am Wasserbade verschwindet. Durch $1\frac{1}{2}$ Stunden rückfließend am Wasserbade erhitzt, scheiden sich aus der braunen Lösung Tröpfchen von Wasser aus. Nach dem Erkalten wurde die Consistenz der Flüssigkeit fester; im Schnee erstarrte sie zu einem gelblichen Krystallbrei. Mit wenig Weingeist digeriert, scheiden sich weiße schöne Kryställchen aus, die aus Weingeist umkrystallisiert wurden. Der Körper ist durch sehr großes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Nach mehreren Krystallisierungen erscheint er in wunderschönen rhombischen Krystallen, die einen schwachen Stich ins Gelbliche zeigen.

Die Substanz schmilzt scharf zwischen 81 und 83° . Beim Stehen färbt sich der Körper bräunlich, indem deutlich Phenylhydrazingeruch auftritt. Trotzdem ist der Körper im Vacuum über Schwefelsäure ziemlich beständig. In Wasser unlöslich, in

¹ Ann. 266, 76.

Weingeist schwer, in Alkohol, Äther leicht löslich. Die Analyse ließ keinen Zweifel, dass der vorliegende Körper das Hydrazid des Esters ist.

0.1532 g Substanz gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0.4070 g Kohlensäure und 0.1265 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2N_2$
H	9.17	9.09
C	72.46	72.72

Obwohl die erste Darstellungsweise gute Ausbeute lieferte, fand ich es doch zweckmäßiger, den Ester und das Phenylhydrazin, in Weingeist gelöst, am Wasserbade zu erhitzen. Nach dem Erkalten scheiden sich nach kurzem Stehen große Mengen ganz reinen Hydrazids aus. Das Verhalten des Acetessigmenthylesters gegen Hydroxylamin, Blausäure, nascierenden Wasserstoff und sonstige Reaktionsmittel wird gegenwärtig von mir studiert und soll darüber, sowie über die Untersuchung der physiologischen Eigenschaften der Substanz in einer weiteren Arbeit noch ausführlich von mir berichtet werden.

Über die Einwirkung von Brom auf polymere Aldehyde

(I. Mittheilung)

von

Dr. Adolf Franke.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1900.)

Das Verhalten der polymeren (Para-) Aldehyde ist besonders dadurch gekennzeichnet, dass sie überaus leicht in die monomeren Aldehyde übergehen, so dass es meines Wissens überhaupt noch nicht gelungen ist, dieselben als solche zur Reaction zu bringen. Sie verhalten sich entweder inactiv, z. B. gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, oder aber geben, so bei der Einwirkung von Halogenen, Phosphorpentachlorid und Salzsäure,¹ Derivate der monomeren Aldehyde. Diesbezügliche Versuche, die ich im folgenden beschreiben werde, haben aber gezeigt, dass es gelingt — allerdings nur unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen — Paraldehyde glatt in Parabromaldehyde überzuführen; aus Paraacetaldehyd entsteht so Parabromacetaldehyd, aus Paraisobutyraldehyd glatt und in der berechneten Menge Paramonobromisobutyraldehyd. Bezüglich des letzteren sind die Versuche schon abgeschlossen.

Brom und Paraisobutyraldehyd.

(Darstellung des Para- α -Monobromisobutyraldehydes.)

Brom wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Paraisobutyraldehyd, auch wenn beide Reagenten in Schwefel-

¹ Geuther, Zeitschrift für Chemie, S. 32; Krämer und Pinner, Ann. 158, 41 f.; Pinner, Ann. 179, 24 f. und 72 f.; Friedrich, Ann. 206, 251 f.; Kekule und Zincke, Ann. 162, 135 f.

kohlenstoff gelöst sind, sehr heftig unter Entfärbung und stürmischer Bromwasserstoffentwicklung ein. Destilliert man nach Verjagen des Schwefelkohlenstoffs das Reactionsproduct, so geht unter reichlicher Bromwasserstoffentwicklung und Verkohlung eines großen Theiles des Kolbeninhaltes um 100° ein stechend riechendes Öl über, welches die Schleimhäute außerordentlich heftig angreift und, nach seinen Eigenschaften zu schließen, wohl zum größten Theile aus Monobromisobutyraldehyd besteht. Eine Reinigung des so erhaltenen Productes durch Destillation ist nicht möglich, weil der gelöste Bromwasserstoff beim Erhitzen nur noch mehr zersetzend einwirkt.

Sorgt man aber beim Eintragen des Broms für gute Kühlung, so findet glatt Ersatz dreier Wasserstoffatome gegen Brom statt. Nach folgendem Verfahren erhielt ich fast die berechnete Menge reinen Paramonobromisobutyraldehydes.

75 g Paraisobutyraldehyd¹ werden in der doppelten Gewichtsmenge trockenen, reinen Schwefelkohlenstoffs gelöst. Dabei scheidet sich die dem Paraldehyd immer noch anhaftende Feuchtigkeit in Form obenauf schwimmender Tropfen aus und kann durch Filtration entfernt werden. Die so getrocknete Lösung wird in einer ungefähr 400 cm^3 fassenden Stöpselflasche mittels Eis-Kochsalzkältemischung auf -15° abgekühlt, wobei sich eine große Menge des Paraldehydes wieder ausscheidet, und dann 160 g trockenen Broms in kleinen Partien eingetropft, wobei die Temperatur nicht über -5° steigen darf. Anfangs tritt vollständige Entfärbung ein, späterhin verbleibt schwache Braunfärbung. Nachdem alles Brom eingetragen ist — es dauert dies ungefähr drei Stunden lang — wird der Schwefelkohlenstoff und der größte Theil des Bromwasserstoffs an der Luftpumpe abgesaugt, bis der Flascheninhalt zu einem compacten Krystallkuchen erstarrt, der von einer geringen Menge braunrother Flüssigkeit durchsetzt ist. Durch Verreiben mit Wasser, dem einige Tropfen Natriumbisulfitlösung zugesetzt sind, nachherigem Filtrieren und Aus-

¹ Denselben habe ich mir nach dem Fosseck'schen Verfahren (Monatshefte für Chemie, IV, 663) hergestellt und durch Abpressen zwischen Filterpapier gereinigt.

waschen an der Saugpumpe erhält man ein weißes Pulver, welches nach dem Trocknen fast ganz reinen Paramonobromisobutyraldehyd darstellt. Die Ausbeute beträgt 150 g, also fast die berechnete Menge.

Völlig rein erhält man den Körper durch einmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in Form weißer, glänzender Nadeln, welche bei 129° schmelzen.

Bei der Brombestimmung durch Glühen mit Kalk und nachherigem Füllen mit Silbernitrat gaben 0.2543 g Substanz 0.3178 g Bromsilber, i. e. 0.13526 g Brom.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C_4H_7BrO)
Br	53.19	52.96

Mit Hilfe der neuen Dampfdichte-Bestimmungsmethode von Bleier und Kohn¹ gelang es, das Moleculargewicht des Körpers zu bestimmen, obwohl er sich in einem gewöhnlich erreichbaren Vacuum (16 mm) nur unter Zersetzung in monomeren Aldehyd destillieren lässt.

0.0119 g Substanz gaben, im Xyloldampf bei einem Anfangsdruck von $2\frac{1}{2}$ mm Quecksilber vergast, eine Druckerhöhung von 25.5 mm (Paraffinöl).

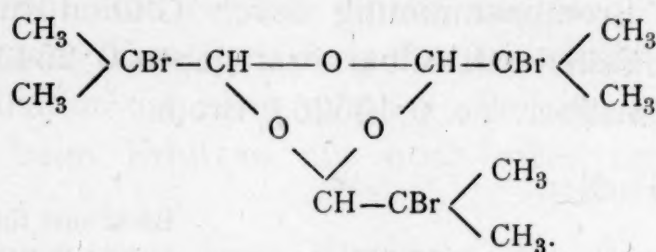
Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Xylol = 970) $m = 452.7$, berechnet für $(C_4H_7BrO)_3$ $m = 453$.

Bei Anwendung einer höher siedenden Heizflüssigkeit war Zerfall in monomeren Aldehyd zu erwarten. In der That ergab eine Dampfdichtebestimmung, die im Dimethylanilindampf (Siedepunkt 195°) bei einem Anfangsdrucke von 4 mm Quecksilber ausgeführt wurde, Zahlen, aus denen ersichtlich ist, dass bei dieser Temperatur der trimoleculare Aldehyd vollständig in den monomeren Aldehyd übergeht.

0.0247 g Substanz gaben unter den erwähnten Umständen eine Druckerhöhung von 177 mm (Paraffinöl). Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Dimethylanilin = 1083) $m = 152$, berechnet auf C_4H_7OBr $m = 151$.

¹ Monatshefte für Chemie, 1899, S. 909 ff.

Der monomere Aldehyd, in welchen der Parabromisobutyraldehyd bei höherer Temperatur übergeht, ist, wie in der folgenden Abhandlung gezeigt werden wird, als α -Monobromisobutyraldehyd zu bezeichnen; dem trimeren kommt demnach, vorausgesetzt, dass die Paraldehydformel von Kekulé und Zincke richtig und auf ihn übertragbar ist, die folgende Strukturformel zu:



Unter den physikalischen Eigenschaften des Paramonobromisobutyraldehydes ist die außerordentliche Krystallisationsfähigkeit und Sublimierbarkeit hervorzuheben, Eigenschaften, die auch dem nicht bromierten Paraisobutyraldehyd in hohem Maße zukommen. Er ist in Äther, Ligroin, Benzol, Aceton und in heißem Alkohol leicht löslich, schwerer in kaltem Alkohol; in Wasser löst sich der Parabromisobutyraldehyd auch beim Kochen nicht auf.

Die angeführten Eigenschaften, vor allem die Analyse und der Schmelzpunkt 129° , machen es unzweifelhaft, dass der beschriebene trimolekulare Aldehyd mit jenem Körper identisch ist, den Lipp¹ durch Zersetzung des Bromadditionsproductes $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{N}$ in geringer Menge zu erhalten hat.

Das chemische Verhalten des Parabromisobutyraldehydes ist einerseits durch große Beständigkeit — er wird weder beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, noch auch beim Kochen mit saurer Bichromatlösung merklich angegriffen —, anderseits durch den schon erwähnten, leichten Zerfall in den monomeren Aldehyd, der beim andauernden Erhitzen auf 150° in glatter Weise vor sich geht, gekennzeichnet.

Es lag der Gedanke nahe, im Parabromaldehyd das Brom durch Alkylgruppen und andere einwerthige Reste zu ersetzen. Diesbezügliche Versuche, die übrigens noch fortgesetzt werden,

¹ Annalen, 211, 352 f.

waren bis jetzt erfolglos, da es nicht gelang, das Bromatom in geeigneter Weise zur Reaction zu bringen. So blieb der Körper beim längeren Erhitzen mit Natrium und Jodmethyl in ätherischer Lösung völlig unverändert, auch mit Zinkäthyl trat erst bei höherer Temperatur Reaction ein, die aber dann in complicierter Weise und nicht in der gewünschten Richtung verlief.

Wie schon eingangs erwähnt, wirkt Brom auf gewöhnlichen Paraldehyd so ein, dass Paramonobromaldehyd entsteht. Auffallenderweise tritt die Reaction erst bei etwas höherer Temperatur (um 0°) ein, wodurch die Darstellung des Parabromaldehydes erschwert wird, da wegen der minder guten Kühlung die Temperatur leicht so hoch steigt, dass Umwandlung in monomeren Aldehyd und damit ein völlig veränderter Reaktionsverlauf stattfindet.

Die Thatsache, dass das Brom auf Paraisobutyraldehyd lebhafter einwirkt als auf Paraldehyd, beweist wieder die große Beweglichkeit des tertiär gebundenen Wasserstoffatoms im Isobutyraldehydmolecüle, auf welche ich erst kürzlich, anlässlich der Umlagerung des Isobutyraldazins in ein Pyrazolin-derivat¹ hinzuweisen Gelegenheit hatte.

Die auf den Paraldehyd bezüglichen Versuche denke ich bald beenden und darüber Mittheilung machen zu können. Zugleich beabsichtige ich, die Einwirkung von Brom auf andere Paraldehyde zu studieren und hoffe durch das bis jetzt Mitgetheilte mir das Recht auf ungestörte Weiterarbeit gesichert zu haben.

¹ Monatshefte für Chemie, 1899.

Über Propanal (2-Methyl-2-Brom)

von

Dr. Adolf Franke.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

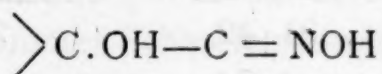
(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1900.)

Der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Parabromisobutyraldehyd geht beim andauernden Erhitzen über seinen Schmelzpunkt glatt in α -Monobromisobutyraldehyd (2-Methyl-2-Brompropanal) über. Da der Parabromisobutyraldehyd seinerseits wieder glatt und in der berechneten Menge aus Paraisobutyraldehyd entsteht, so bietet der letztere ein sehr geeignetes Ausgangsproduct für die Darstellung des α -Bromisobutyraldehydes, welchen ich in der That auf die angegebene Weise in sehr guter Ausbeute und analysenrein erhalten konnte.

Seine Constitution, die nach der Bildungsweise schon ziemlich fraglos ist, ergibt sich einwandfrei daraus, dass bei der Oxydation α -Oxyisobuttersäure entsteht.

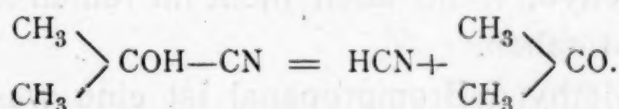
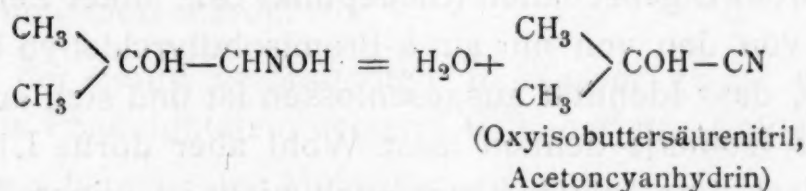
Das chemische Verhalten des α -Bromisobutyraldehydes — schon so weit es bis jetzt untersucht ist — bietet mannigfaches Interesse. Während im trimeren Aldehyd das Bromatom so fest gebunden ist, dass es der Einwirkung von Wasser und von metallischem Natrium widersteht und auch mit Zinkmethyl erst bei höherer Temperatur in Reaction tritt, wird es im monomeren außerordentlich leicht ausgetauscht. So entsteht beim Kochen mit Wasser, auch schon beim längeren Stehen in der Kälte glatt α -Oxyisobutyraldehyd — eine Reaction, die sich vorthellhaft zur Darstellung von α -Oxyisobutyraldehyd verwerten lässt — bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda statt des zu erwartenden Bromaldehydoxims das Oxim des

α -Oxyisobutyraldehydes. Dieses letztere ist in gewissem Sinne mit den Oximen der Kohlehydrate verwandt, da es auch die Gruppe



enthält.

In der That lässt es sich durch Essigsäureanhydrid in ein Nitril überführen, welches äußerst unbeständig ist — daher nicht isoliert werden konnte — und schon beim Zusammenbringen mit Soda in Aceton und Blausäure zerfällt. Ein Abbau, welcher dem des Traubenzuckers zu einer Pentose¹ analog ist und zugleich einen völlig klaren Einblick in die Constitution des Körpers gestattet.



Experimentelles.

Die Darstellung des α -Bromisobutyraldehydes geht glatt vor sich, wenn man reinen Parabromisobutyraldehyd ungefähr eine Stunde lang am Rückflusskühler auf ungefähr 160° erhitzt und dann abdestilliert.² Höhere Temperatur ist dabei zu vermeiden, weil sonst unter Bromwasserstoffabspaltung weitergehende Zersetzung des gebildeten Aldehydes eintritt. Das so erhaltene Destillat ist schon reiner α -Bromisobutyraldehyd — vorausgesetzt, dass der verwendete Parabromaldehyd sorgfältig gereinigt war — und geht bei der Destillation im Kohlen säurestrome unter einem Drucke von 750 *mm* bei 113° über.

Bei der Analyse gaben 0.1924 *g* Substanz 0.2205 *g* Kohlen säure und 0.0816 *g* Wasser; i. e. 0.06014 *g* Kohlenstoff und 0.00907 *g* Wasserstoff.

¹ Wohl, Berl. Ber., 26, 730 f.

² Es ist vorthailhaft, dabei einen Apparat zu benützen, bei welchem die nöthigen Dichtungen mittels Glasschliffe hergestellt sind, da Monobromaldehyd besonders Kork heftig angreift und so verunreinigt wird.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_4H_7BrO
C	31.42	31.79
H	4.74	4.65

Ein gleich zusammengesetzter Bromisobutyraldehyd ($C=31.5\%$, $H=4.5\%$, $Br=52.8\%$), in welchem das Bromatom, der Bildungsweise nach zu schließen (er wurde durch Einwirkung von Brom auf Isobutylalkohol erhalten), auch in α -Stellung sich befinden sollte, ist von Etard¹ beschrieben worden. Doch weichen die wenigen, von dem genannten Forscher angeführten Eigenschaften (Siedepunkt 197° unter Zersetzung) so weit von den von mir am α -Bromisobutyraldehyd beobachteten ab, dass Identität ausgeschlossen ist und sich auch nicht leicht an Isomerie denken lässt. Wohl aber dürfte Lipp² den α -Bromisobutyraldehyd, wenn auch nicht im reinen Zustande, in der Hand gehabt haben.

Das reine 2-Methyl-2-Brompropanal ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die an feuchter Luft raucht, unerträglich die Schleimhäute angreift und die Augen zu Thränen reizt. Das spezifische Gewicht, mittels Pyknometers bestimmt, beträgt 1.555. Im ganz reinen Zustande lässt er sich in wohlverschlossenen Gefäßen wochenlang unverändert aufbewahren, eine Spur Säure genügt aber, ihn vollständig in trimolekularen Aldehyd umzuwandeln. Dieselbe polymerisierende Wirkung übt auch eine Spur Feuchtigkeit aus, was wohl so zu erklären ist, dass durch das Wasser Bromwasserstoff gebildet wird, der dann polymerisierend auf den Aldehyd einwirkt.

Die Aldehydnatur des Körpers zeigt sich außerdem noch in seinem Verhalten zu ammoniakalischer Silberlösung, die er unter Spiegelbildung reduciert, und zu concentrirter Natriumbisulfitlösung, mit welcher zusammengebracht, er zu einem weißen Krystallbrei erstarrt.

¹ Compt. rend., 114, 753.

² Ann., 211, 253.

Oxydation des α -Bromisobutyraldehydes.

4 g α -Bromisobutyraldehyd wurden mit 3 g Kaliumbichromat (ungefähr der auf ein Sauerstoffatom berechneten Menge) und überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gekocht; dann wurde, nachdem Grünfärbung eingetreten war, alkalisch gemacht und zur Entfernung flüchtiger Neutralproducte (unveränderten Aldehyds) mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde nach dem Absaugen des Chromhydroxydniederschlags angesäuert und ausgeäthert. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb eine krystallisierte Säure, welche, auf der Thonplatte über Schwefelsäure getrocknet, den Schmelzpunkt der α -Oxyisobuttersäure (79°) zeigte und des weiteren auch durch die Titration als solche identificiert wurde:

0.1030 g der Säure verbrauchten, in Wasser gelöst und mit etwas Phenolphthalein versetzt, $9.85 \text{ cm}^3 \text{ } n/10$ -Kalilauge.

Daraus berechnetes Moleculargewicht:

$$m = 104.5 \quad \begin{array}{c} \text{für } \alpha\text{-Oxyisobuttersäure} \\ \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3 \\ \hline 104 \end{array}$$

 α -Bromisobutyraldehyd und Wasser.

(Darstellung des α -Oxyisobutyraldehydes.)

Der monomere Bromisobutyraldehyd wird von Wasser leicht, schon in der Kälte, angegriffen; beim Kochen mit Wasser geht er glatt in α -Oxyisobutyraldehyd über. Ungefähr 5 g reinen Bromaldehydes wurden mit 78 g Wasser am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt, wodurch ziemlich rasch Lösung eintrat. Nach dem Erkalten wurde die reichlich gebildete Bromwasserstoffsäure mit Soda genau neutralisiert und dann der entstandene Oxyaldehyd ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein fast ungefärbtes Öl, welches bei der nachfolgenden Destillation unter gewöhnlichem Drucke zum größten Theile von $135-140^\circ$ übergieng, ohne nennenswerte Mengen höher siedender Substanzen zurückzulassen. Aus den geringen Mengen des Vorlaufes ($60-130^\circ$), welcher sich bromfrei erwies und im wesentlichen aus etwas Äther, Wasser und Oxyaldehyd bestand, krystallisierte beim Abkühlen auf -10° ein großer

Theil aus, der, auf einer Thonplatte getrocknet, einen unscharfen Schmelzpunkt ($64-74^{\circ}$) zeigte und seiner Eigenschaft zufolge, beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure sich zunächst (offenbar unter Abgabe von Wasser) zu verflüssigen und nachher ziemlich rasch zu verflüchtigen, als Hydrat des Oxyaldehydes anzusprechen sein dürfte.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass der durch Einwirkung von Wasser auf den Bromaldehyd entstandene Körper mit jenem α -Oxyisobutyraldehyd identisch ist, den Gorbow und Kessler¹ bei der Einwirkung von Jod auf Isobutylalkohol neben vielen anderen Producten erhalten haben, da sowohl der Siedepunkt des Aldehydes, als auch der Schmelzpunkt des Hydrates in vollständiger Übereinstimmung stehen.

Doch kann ich die Beobachtung der beiden genannten Forscher, dass der monomere Oxyaldehyd beim längeren Stehen für sich in den polymeren Oxyaldehyd übergeht, nicht bestätigen, da reiner, bei 137° übergegangener Oxyaldehyd, den ich in einem wohlverschlossenen Fläschchen wochenlang strenger Winterkälte (bis -20°) aussetzte, sich nur so weit veränderte, dass er dicke Consistenz annahm, beim Erwärmen auf Zimmertemperatur aber wieder dünnflüssig wurde. Diese Verschiedenheit im Verhalten sonst identischer Aldehyde wurde beim Acetaldehyd und bei anderen Aldehyden schon oft beobachtet und wird leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass eine Spur Säure oder gewisser anderer Substanzen genügt, größere Mengen Aldehydes zu polymerisieren.

Einwirkung von Hydroxylamin auf α -Bromisobutyraldehyd.

4 g Monobromisobutyraldehyd wurden in wässriger Lösung mit der auf ein Molecül Hydroxylaminchlorhydrat berechneten und der entsprechenden Menge Soda versetzt und mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt. Da die Flüssigkeit nachher stark saure Reaction zeigte, wurde mit Soda neutralisiert und sodann mit Äther ausgeschüttelt. Derselbe hinterließ nach dem Abdestillieren ein bromfreies, fast ungefärbtes Öl, welches bei der Destillation im luftverdünnten Raume (19 mm) bei 110° fast vollständig übergieng.

¹ Berl. Ber., 23, R. 328.

Bei der Analyse ergaben:

- I. 0.3508 g Oxim 42.5 cm³ feuchten Stickstoff ($b=742$ mm, $t=20^{\circ}$), i. e. 0.04744 g.
 II. 0.3302 g gaben 0.5630 g Kohlensäure und 0.2591 g Wasser; i. e. 0.1535 g Kohlenstoff und 0.02879 g Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_4H_9O_2N$
N.....	13.52	—	13.6
H	—	8.72	8.74
C.....	—	46.50	46.60
O.....	—	—	31.07
			100.00

Demnach ist der analysirte Körper als Oxim des α -Oxyisobutyraldehydes anzusprechen. Er stellt eine dicke, wasserhelle Flüssigkeit von schwachem Oximgeruche dar und ist in Wasser löslich.

α -Oxyisobutyraldehydoxim und Essigsäureanhydrid.

Ungefähr 3 g Oxim wurden mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrids versetzt, wobei Erwärmung eintrat. Dann wurde zur Vollendung der Reaction einige Zeit zum Kochen erhitzt und das Essigsäureanhydrid abdestillirt. Dabei hinterblieb ein dunkelgefärbtes harziges Öl, welches beim Versuche, es im Vacuum zu destillieren, sich unter Aufschäumen zer setzte. Dasselbe zerfiel beim Zusammenbringen mit Soda-lösung in Aceton und Blausäure, von welchen das erstere sowohl durch die Jodoform-, als auch durch die Nitroprussid-reaction, die letztere durch die Berlinerblaureaction deutlich nachgewiesen werden konnten.

Weitere Versuche mit dem α -Bromisobutyraldehyde (Einwirkung von metallischem Silber) und dem α -Oxyisobutyraldehyd (Einwirkung condensierender Agentien), mit denen ich jetzt schon beschäftigt bin, behalte ich mir vor und hoffe, bald darüber Mittheilung machen zu können.

Über ein Aldol aus Isobutyr- und Formaldehyd

von

Leo Wessely.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Februar 1900.)

Im Jahre 1895 hat Just¹ im hiesigen Laboratorium aus Isobutyr- und Formaldehyd mit alkoholischem Kali das »Pentaglykol« hergestellt, denselben Körper, welchen fast gleichzeitig Apel und Tollens² durch Einwirkung von Ätzkalk auf das Aldehydgemenge erhielten, und es lag nun die Frage offen, ob sich nicht aus den gleichen Aldehyden auch ein Aldol erhalten ließe, das vielleicht auch in der obigen Reaction als Zwischenproduct auftreten mag. Herr Hofrath Lieben forderte mich auf, diese Frage zu untersuchen.

Das Aldol.

Zur Condensation verwendete ich reinen Isobutyraldehyd, der nach Fosseks Methode bereitet war, und eine angeblich 40procentige Formalinlösung, die aber nur etwa 37% CH_2O enthielt, wovon mich die Titration³ überzeugte. Es wurden in Flaschen 50 g Isobutyraldehyd mit 56 g Formalin zusammengebracht — das sind nahezu äquimoleculare Mengen, CH_2O in geringem Überschusse —, dann ungefähr 40 g festes Kaliumcarbonat eingetragen und kräftig geschüttelt. Augenblicklich trat eine starke Reaction ein, welche sich durch eine lebhafte

¹ Monatshefte für Chemie, 1896, S. 76.

² Ann., Bd. 289, Heft I, S. 36.

³ Ich arbeitete nach einer im Augustheft 1898 des »Moniteur Scientifique« enthaltenen Abhandlung »Analyse de l'aldéhyde formique« von C. E. Smith, und zwar nach der »Modificierten Ammoniakmethode«.

Erwärmung (mitunter bis zu 80°), durch Verschwinden des Aldehydgeruches und Auftreten eines dicken, öligen Körpers bemerkbar machte. Trotzdem die Condensation schon nach fünf Minuten ihr Ende erreicht zu haben schien, wurde das Schütteln noch eine Zeit lang fortgesetzt, wobei das Reactionsproduct allmählich erkaltete, bis es schließlich im Verlaufe von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden mit einem Schlage plötzlich erstarrte, was wieder mit einiger Erwärmung verbunden war. Hierauf zog ich mit Äther aus, wusch mit wenig Wasser, um von anhaftender Pottasche zu befreien, und destillierte den Äther ab, worauf der Rückstand alsbald fest wurde. Der so erhaltene, rein weiße, bitter schmeckende Körper, der sich quantitativ bildete, schmolz je nach der Menge der in ihm enthaltenen Verunreinigungen (Äther, Formaldehyd, Wasser) zwischen 72 bis 80° und wurde zu den meisten Versuchen ohne weitere Reinigung verwendet. Zur Gewinnung eines analysenreifen Productes wurde er aus der zehnfachen Menge Wasser von circa 60° umkrystallisiert, die nach Verlauf von 24 Stunden herausgefallenen feinen Nadelchen an der Pumpe abfiltriert und noch mit wenig Alkohol und Äther gewaschen. Auf diese Weise resultierte ein ganz geruchloser Körper, welcher bei 89 bis 90° schmolz.

Bei der Analyse gaben 0.2160 g Substanz 0.4650 g CO_2 und $0.1901\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$
C	58.71	58.82
H	9.78	9.80

Der Körper war also — wenigstens der Analyse nach — das gesuchte Aldol, wozu bemerkt sein mag, dass es das erste mit Formaldehyd gewonnene Aldol ist, das man kennt, und zugleich auch das erste Aldol mit primärer Alkoholgruppe. Im übrigen war dieses Product ebenso wie die anderen Aldole schwerer als Wasser; es löste sich in der 20fachen Menge kalten Wassers auf, etwa in der doppelten Menge Alkohol, war auch in vielen anderen organischen Solventien löslich, doch in

den meisten nur schwierig. Es gab einen schönen Silberspiegel, wurde von Bromwasser und noch leichter von Permanganat oxydiert, gieng aber mit Natriumbisulfit keine Verbindung ein. Vom Luftsauerstoffe wird der feste Körper oder seine wässerige Lösung selbst bei mehrmonatlichem Stehen nicht angegriffen. Unter einem Drucke von 14 *mm* siedete das überschmolzene Product bei 67 bis 69° und erstarrte wieder in der Vorlage; bei 747 *mm* Druck giengen bei 172 bis 173° etwa zwei Drittel unzersetzt über und wurden rasch fest, während zugleich ein Drittel in die Aldehyde zerfiel.

Die feste Aggregatform des Aldols sprach für eine Vermuthung, die Herr Hofrath Lieben schon lange in Bezug auf alle zähflüssigen oder festen Aldole (Paraldol) hegte, dass nämlich ihr Moleculargewicht größer sein muss, als sich aus der Formel berechnet, durch die man sie gewöhnlich ausdrückt. Um nun diese Frage wenigstens bezüglich des vorliegenden Aldols mit Sicherheit zu entscheiden, wurde das Moleculargewicht auf drei Wegen festgestellt, selbstverständlich an der gereinigten Substanz. Herr Dr. Kohn war so gütig, die neue Methode zur Bestimmung der Dampfdichte¹ auf mein Aldol anzuwenden.

- I. 0·0254 *g* wurden im Vacuum im Xyloldampfe vergast und bewirkten eine Druckerhöhung von 20·9 *mm* Hg; $k = 87·6$. Daraus berechnet sich das Moleculargewicht nach der

$$\text{Formel } m = 1000 \frac{qk}{p} = \frac{25·4 \times 87·6}{20·9} = 106·4.$$

- II. 0·0214 *g* gaben, im Vacuum bei 100° verdampft, eine Druckerhöhung von 8·3 *mm* Hg; $k = 79·5$; also $m = 204·9$.

Als der Versuch II noch weiter fortgesetzt wurde, ward die Quecksilbersäule, welche eine Zeit lang ihren constanten Stand behauptet hatte, allmählich noch weiter verschoben, bis die endliche Druckerhöhung nahezu das Doppelte der erst- abgelesenen betrug.

¹ Monatshefte für Chemie, 1899, Juniheft; vergleiche auch: »Die Moleculargröße der Aldole« von Dr. L. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1900, Jännerheft.

Daraus ergab sich klar, dass das Aldol bei nicht sehr hoher Temperatur aus Doppelmolekeln besteht (m theor. = 204), welche bei andauerndem Erhitzen langsam zerfallen; bei höherer Temperatur spaltet es sich sofort in die Einzelmoleküle (m theor. = 102).

Ich selbst ermittelte das Molekulargewicht zunächst durch Feststellung der Gefrierpunktserniedrigung in Eisessiglösung.

Gewicht des Lösungsmittels = 24.42 g. $k = 39$.

	Gewicht der Substanz	Depression ¹	Molekulargewicht	
			Gefunden	Berechnet
I	0.271 g	0.188°	230	204
II	0.564	0.417	216	
III	0.819	0.618	212	

Trotz der stark dissociierenden Kraft des Eisessigs war also das Molekül nicht aufgespalten worden.

Hierauf schritt ich an eine ebullioskopische Bestimmung in reinem Äther.

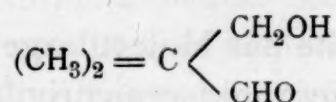
Gewicht des Lösungsmittels = 18.87 g. $k = 21.05$.

	Gewicht der Substanz	Siedepunkt-Erhöhung	Molekulargewicht	
			Gefunden	Berechnet
I	0.300 g	0.17°	197	204
II	0.727	0.42	193	
III	0.988	0.54	204	
IV	1.509	0.78	216	

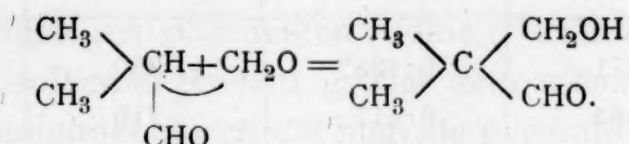
Der Körper war also bei gewöhnlicher oder nicht stark erhöhter Temperatur unbedingt dimolecular, aber alle Producte, in welche ich ihn überführte, lassen sich nur von einem monomolecularen Aldole ableiten; man kann daher wohl die

¹ Mittel aus je drei Versuchen.

Behauptung aussprechen, dass es erst durch die Kraft der chemischen Agentien gespalten werden muss, bevor diese angreifen können. Im folgenden werde ich den exacten Beweis liefern, dass dem monomolekularen Aldole die Formel



zukommen muss; die Condensation erfolgt so, wie dies Lieben und Zeisel im allgemeinen für Aldehyde festgestellt haben, und wie es Tollens speciell für den Formaldehyd nachgewiesen hat:



Über die Formel des dimolekularen Aldols kann ich nur Vermuthungen hegen, für welche mir die experimentellen Beweise fehlen.

Um die Constitution festzustellen, schritt ich zunächst zur

Reduction,

da das erwartete Glykol als wohlcharakterisierter Körper sich leicht identificieren lassen musste. Vorerst versuchte ich es mit Aluminiumamalgam. 8 g rohes Aldol wurden in 160 g Wasser gelöst und 3 g amalgamiertes Aluminiumblech (das Doppelte der berechneten Menge) auf einmal eingetragen, nach zwei Tagen, als alles Blech zerfressen war, von der Thonerde abgesaugt, diese mit Wasser angerührt und abermals abgesaugt. Hernach wurde die wässrige Lösung mit Pottasche gesättigt und mit Äther-Alkohol extrahiert. Von dem nach wiederholten Auszügen verbleibenden dicken, gelblichen Rückstande wurden der anhaftende Äther und Alkohol im Vacuum abdestilliert, wobei sich ein fester weißer Körper abschied, über welchem eine geringe Menge einer gelben, öligen Verunreinigung stand, die bei der Vacuumdestillation gleichzeitig mit dem Krystallisierten übergieng. Daher wurde das feste Destillat in Äther gelöst, worauf bei dem Verdunsten des Lösungsmittels Krystalle

von 2 *cm* Länge herausfielen, die durch Abpressen mit Leichtigkeit von der Verunreinigung befreit werden konnten. Der so erhaltene rein weiße Körper schmolz, nachdem er noch einen Tag über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator gestanden war, bei 127°; bei längerem Verweilen an der Luft wurde der Schmelzpunkt durch Wasseranziehung wieder herabgedrückt. Unter einem Drucke von 738 *mm* gieng der Körper bei 203 bis 204° über. Er hatte einen schwach süßen Geschmack und wenig merklichen Geruch.

Bei der Analyse gaben 0.2522 g Substanz 0.5320 g CO₂ und 0.2602 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₁₂ O ₂
C	57.55	57.69
H	11.47	11.54

Alle meine Beobachtungen stehen mit den Angaben Justs über das Glykol (CH₃)₂:C:(CH₂OH)₂ in bestem Einklange; überdies hatte ich auch noch Gelegenheit, mein Reductionsproduct mit einem Glykole zu vergleichen, welches durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyr- und Formaldehyd zufällig eben von Collegen hergestellt wurde, und muss es darnach unbedingt als denselben Körper bezeichnen.

Es schien mir von Interesse, noch ein anderes Reductionsmittel, nämlich Eisen und Essigsäure, zu versuchen, von welchem Brauchbar beim Isobutyr-, Thalberg beim Propionaldol behaupten, dass es keine Wirkung gehabt hätte. Es wurden also 8 g Aldol in concentrirter wässriger Lösung mit 23 g Eisessig versetzt und 11 g grobe Eisengusspähne hinzugefügt. (Daraus berechnet sich das Zweieinhalbfache des erforderlichen Wasserstoffs.) Als nach acht Tagen die Wasserstoffentwicklung fast ganz aufgehört hatte, wurde der Inhalt der Flasche — ein grauweißer Brei von Ferroacetat — abgesaugt, dann in einer Schale mit Wasser verrieben und, nachdem er damit längere Zeit in Berührung gestanden war, wieder abgesaugt, schließlich im Filtrate das gelöste Eisen mit Kali

gefällt und abermals an der Pumpe filtriert. Endlich wurde die klare Lösung im Extractionsapparate von Schacherl mit Äther ausgezogen. Es resultierte eine dicke, farblose Flüssigkeit, die nach einigen Stunden in langen Prismen erstarrte, welche nach dem Abpressen auf einer Thonplatte und Stehen über Schwefelsäure den Schmelzpunkt 127° zeigten. Es war also auch bei dieser Reductionsmethode das Glykol entstanden, freilich in schlechter Ausbeute; denn während ich durch Aluminiumamalgam 5 g erzielt hatte, bekam ich hier kaum 2 g. Immerhin ist es keine allgemeine Regel, dass sich Aldole nach dieser zweiten Methode nicht reducieren lassen.

Eigentlich war durch die Verwandlung des Aldols ins Glykol dessen Bau schon aufgeklärt, da die Formel für das Glykol durch Umwandlung in Dimethylmalonsäure zweifellos festgestellt ist. Ich führte aber auch die

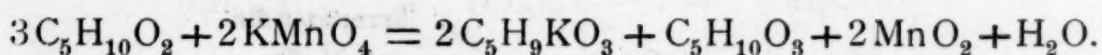
Oxydation

durch, schon deshalb, weil die erwartete Oxysäure ein unbekannter Körper war.

Bei einem ersten Oxydationsversuche, bei welchem ich auf 8 g rohes Aldol in überconcentrierter Lösung genau die auf ein Atom Sauerstoff berechnete Menge Permanganat in gesättigter Lösung bei Winterkälte einwirken ließ, erhielt ich schließlich nach den verschiedenen Operationen, welche eine solche Oxydation erfordert, eine weiße, krystallisierte, saure Masse, welche zwischen 115 bis 132° schmolz und sich durch fractionierte Krystallisation aus Äther wegen des Kriechens der Lösung nicht gut zerlegen ließ. Es war offenbar kein einheitliches Product entstanden, und ich schritt gleich an eine zweite Oxydation, um vielleicht unter geänderten Bedingungen zu einem solchen zu gelangen.

In eine Lösung von 10 g Aldol in 200 cm^3 Wasser wurde auf einmal eine fünfprocentige Lösung von 8 g KMnO_4 (berechnet 10.3) eingegossen und umgeschüttelt. Es trat sofort unter einiger Erwärmung Entfärbung ein. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hatte, wurde vom Braunstein abgesaugt, dieser ordentlich nachgewaschen und das Filtrat neutralisiert;

es reagierte nämlich sauer, wie es die Umsetzungsgleichung auch erfordert:



Zunächst wurde im Apparate von Schacherl das unveränderte Aldol quantitativ extrahiert, dann mit Schwefelsäure angesäuert und im selben Apparate die Säuren mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren verblieb ein farbloser, stark saurer Rückstand, welcher rasch krystallisierte und einen schwachen Geruch nach Fettsäuren hatte, der schon beim Stehen an der Luft verschwand. Von diesem Producte schmolz der größte Theil von 117 bis 120°, der Rest von 120 bis 135° unter Entwicklung von Gasblasen. Es war also im wesentlichen dasselbe wie bei der ersten Oxydation entstanden; ein solches Säuregemenge war auch Just bei der Oxydation des Pentaglykols vorgelegen, er hatte es mittels der Calciumsalze zu trennen gesucht, aber vergebens.

Da die Ursache des unscharfen Schmelzens vielleicht doch in einem geringen Gehalte an Fettsäuren liegen konnte, versuchte ich eine Destillation mit Wasserdampf. Aber obwohl ich durch eine starke Lösung der Säuren nicht weniger als 8 l Wasser in Dampfform durchtrieb, erreichte die saure Reaction des Destillates kein Ende, zum Schlusse war sie freilich so schwach, dass Lackmus kaum mehr geröthet wurde. Es schien sich also weniger um Fettsäuren als um die Oxysäure zu handeln. Das Destillat wurde nun mit einem Überschusse von Kali zur Trockne eingedampft, mit Schwefelsäure zersetzt und mit Äther erschöpft; nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine dicke gelbliche Flüssigkeit, welche über Nacht zu großen, schön ausgebildeten Krystallen von einheitlichem Aussehen erstarrte. Sie wurden beim Waschen mit etwas Äther auf einer Thonplatte rein weiß und zeigten nach kurzem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum den Schmelzpunkt 123°. (Zwei Grade vorher tritt Trübung ein.) Die Krystalle schienen dem rhombischen Systeme anzugehören; sie stellten schiefe Prismen dar, welche nach der Querfläche spaltbar und auf den Längsflächen gerieft waren. In Äther waren sie schwer löslich. Die Analyse ergab, dass die gesuchte Oxysäure vorlag.

0·2558 g Substanz gaben 0·4757 g CO₂ und 0·1956 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₁₀ O ₃
C	50·72	50·85
H	8·50	8·48

Von den fünf theoretisch denkbaren β -Oxyvaleriansäuren waren bisher zwei noch unbekannt: $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{:C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$; die letztere ist somit aufgefunden; ich erlaube mir, dafür den Namen »Oxypivalinsäure« vorzuschlagen.

Um zu sehen, ob jene Säure, welche bei der Wasserdampfdestillation nicht übergegangen war, Dimethylmalonsäure sei, oder um wenigstens festzustellen, in welchem Verhältnisse Oxysäure und Dimethylmalonsäure darin vorhanden seien, wurden daraus durch Eintragen von gefällttem kohlensauren Kalk in die kochende Lösung, solange noch Kohlensäure entwich, schließlich unter Anwendung eines geringen Überschusses die Kalksalze hergestellt, ihre filtrierte Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, die körnigen Krystalle dann zwischen Filtrierpapier ausgepresst, abermals in heißem Wasser gelöst, filtriert, eingedampft und nach dem Auskrystallisieren auf einer Thonplatte abgepresst und mit Alkohol gewaschen. Hierauf wurden zwei Ca-Bestimmungen ausgeführt.

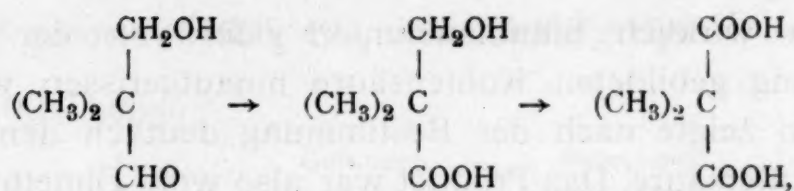
I. 0·3200 g Salz, im Toluolbade zur Gewichtsconstanz getrocknet, hinterließen 0·0835 g CaO.

II. 0·3448 g, wie oben behandelt, hinterließen 0·0902 g CaO.

Aus I berechnen sich 26·10% CaO, aus II 26·19% CaO.

Oxysaures Calcium enthält 20·44, dimethylmalonsaures 32·94% CaO.

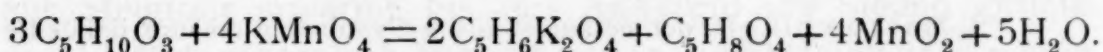
Im Durchschnitte berechnen sich daraus 43·1% Dimethylmalonsäure und 56·9% Oxysäure; da also auch im Rückstande die Oxysäure noch vorherrscht, dürfte bei der Oxydation nur etwa ein Fünftel Dimethylmalonsäure entstanden sein. Die Oxydation, welche so verlaufen konnte:



war zum größten Theile bei der ersten Stufe stehen geblieben. Ich gieng darauf an eine weitere

Oxydation der Oxysäure zu Dimethylmalonsäure.

Zunächst überzeugte ich mich an einer Probe des bei der ersten Oxydation erhaltenen, nicht weiter untersuchten Säuregemenges vom Schmelzpunkte 115 bis 132°, dass es beim einfachen Waschen mit Äther auf einer Thonplatte, wobei die leicht lösliche Dimethylmalonsäure sich hineinzieht, reine Oxysäure mit dem richtigen Schmelzpunkte hinterließ — ein Trennungsverfahren, dessen ich mich freilich erst bedienen konnte, als ich die Schwerlöslichkeit der reinen Oxysäure in Äther beobachtet hatte. Es wurde nun alles, was mir an reiner Oxysäure und Säuregemenge nach den verschiedenen Versuchen geblieben war — im ganzen 2·4 g — mit einer vierprocentigen Lösung von KMnO_4 (4·5 g) weiter oxydiert. Da bei Zimmerwärme keine Reaction eintrat, erwärmte ich langsam bis auf 50 bis 60°, bei welcher Temperatur das Permanganat rasch einwirkte. Die Flüssigkeit reagierte hinterher sauer, entsprechend der Gleichung:



Es wurde nun vom Braunstein abgesaugt, dieser ausgekocht und wieder abgesaugt, hierauf die Säuren mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und im Apparate von Schacherl mit Äther ausgezogen. Dieser ließ eine hübsch krystallisierende, weiße Säure (gegen 2 g) zurück, welche zur Entfernung von anhaftenden Fettsäuren 24 Stunden in ein gutes Vacuum über festes Ätzkali gestellt wurde. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes im offenen oder zugeschmolzenen Röhrchen zeigte die Säure folgendes Verhalten: sie begann bei 172° zu schmelzen und sich gleichzeitig zu zersetzen, bei 181° war alles verflüssigt, beim Abkühlen erstarrte ein kleiner Theil, welcher

entweder wirklich hinaufsublimiert oder von der bei der Zersetzung gebildeten Kohlensäure hinaufgerissen war; das Röhrchen zeigte nach der Bestimmung deutlich den Geruch der Isobuttersäure. Das Product war also wohl Dimethylmalonsäure. Beilstein gibt in seinem Handbuche — wohl aus Versehen — den Schmelzpunkt 117° an; der richtige Schmelzpunkt¹ ist aber 185° .

Die Säure lieferte bei der Verbrennung Resultate, aus denen zu ersehen war, dass noch eine kohlenstoffreiche Verunreinigung anhaftete.

I. 0.2866 g Substanz gaben 0.4818 g CO_2 und $0.1586\text{ g H}_2\text{O}$.

II. 0.3028 g Substanz gaben 0.5097 g CO_2 und $0.1689\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$
C.....	45.85	45.91	45.45
H.....	6.15	6.20	6.06

Um die Verunreinigung wegzubringen, wusch ich die Säure, ungeachtet der Verluste, auf einer Thonplatte mit Äther, wodurch sie ein glänzendes Aussehen erhielt. Der Schmelz- und Zersetzungspunkt lag jetzt scharf bei 183° ; jetzt fiel auch die Analyse besser aus.

¹ 1. Markownikoff, der sie zuerst aus α -Cyanisobuttersäure darstellte (Ann., 182, 336), gibt an: sie sublimiert bei 120° und fängt bei 170° an zu schmelzen und sich zu zersetzen.

2. Conrad und Guthzeit erhielten sie aus Dimethylbarbitursäure durch Kali (Ber., 14, 1644); nach ihnen sublimiert sie bei 120° und schmilzt bei 185° unter Zersetzung.

3. Thorne bereitete sie auf ihre Veranlassung aus Methylmalonsäure-ester, Natriumäthylat und Jodmethyl (Soc., 39, 543); er fand den Schmelz- und Zersetzungspunkt zu 186° .

4. Anschütz und Gillet erhielten sie bei der Oxydation von Mesiton-säure (Ann., 247, 103) und fanden den Schmelzpunkt bei 185° .

5. Beilstein gibt aber in dem Handbuche an: schmilzt bei 117° , sublimiert bei 120° , zersetzt sich bei 185 bis 186° . — Der Autor des Schmelzpunktes 117° konnte nicht ermittelt werden; es liegt vielleicht eine Verwechslung vor.

0·3007 g gaben 0·5030 g CO₂ und 0·1662 g H₂O.

In 100 Theilen:

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet</u>
C	45·62	45·45
H	6·14	6·06

Bei nochmaligem Waschen mit Äther stieg der Schmelzpunkt auf 184°; es mag also die Angabe, dass Dimethylmalonsäure bei 185 bis 186° schmilzt und sich gleichzeitig zersetzt, die allein richtige sein.

Acetylierung des Aldols.

Durch Einwirkung von Chloracetyl erhielt ich hochsiedende chlorhaltige Producte; darum versuchte ich eine Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure, eine Methode, die jüngst wieder von Skraup¹ warm empfohlen wurde. Nach mehreren Vorversuchen verfuhr ich so: 15 g Aldol wurden mit 60 g frisch destillirtem Anhydrid (dem Vierfachen der theoretischen Menge) übergossen; dabei trat zunächst keine Reaction ein. Auf Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure gieng unter freiwilliger Erwärmung (von 18 auf 49°) in kaum einer Minute alles in Lösung. Da bei der Reaction Essigsäure entsteht, welche ihrerseits auch Aldol löst, wurde vorsichtshalber noch eine halbe Stunde im Kölbchen mit Steigrohr erwärmt, bis das Anhydrid ins Sieden gerieth und Verfärbung eintrat. Hierauf wurde die Flüssigkeit in wenig Wasser gegossen und so lange unter Umschütteln eine 60procentige Pottaschelösung hinzugefügt, bis die Flüssigkeit nicht nur alkalisch reagierte, sondern auch wirklich einen Überschuss von K₂CO₃ enthielt. Das obenauf schwimmende Öl wurde dann mit Äther aufgenommen, die Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fractionirt. Bei der ersten Destillation gieng unter einem Drucke von 14 mm nach einem geringen, sauer reagierenden Vorlaufe der Hauptantheil (20 g) bei 141 bis 143° über, und es blieb nur wenig

¹ Monatshefte für Chemie, 1898, S. 458.

Hochsiedendes zurück; bei der Rectification destillierte unter einem Drucke von 12 *mm* fast alles bei 136 bis 137°. Der Körper war farblos, von schwach esterartigem Geruche und bitterem, kratzenden Geschmacke. Er sank in Wasser zu Boden und wurde durch Kochen damit nur sehr unvollständig zerlegt; mit Wasserdampf war er leicht flüchtig; von Kalilauge wurde er leicht gelöst, von Pottasche kaum angegriffen. Auffallend war der hohe Siedepunkt, nach welchem der neue Körper kaum das einfach acetylierte Aldol sein konnte; es konnte sich ja auch leicht an die CHO-Gruppe Essigsäureanhydrid anlagern, wie dies bei Aldehyden beobachtet worden ist.

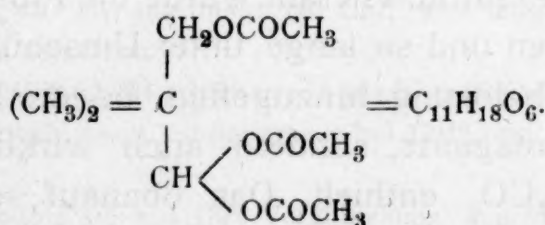
Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

- I. 0·2575 g Substanz gaben 0·5070 g CO₂ und 0·1696 g H₂O.
 II. 0·2591 g Substanz gaben 0·5082 g CO₂ und 0·1668 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für		
	I	II	C ₁₁ H ₁₈ O ₆	C ₉ H ₁₆ O ₅	C ₇ H ₁₂ O ₃
C	53·69	53·49	53·66	52·94	58·33
H	7·32	7·16	7·32	7·85	8·33

Dies stimmt also auf ein Product, welches aus dem Aldol sowohl durch Acetylierung der OH- als auch durch Anlagerung von Anhydrid an die CHO-Gruppe hervorgegangen war, auf einen Körper von der Formel



(Der Körper C₉H₁₆O₅ wäre durch bloße Anlagerung von Anhydrid ans Aldol entstanden, der Körper C₇H₁₂O₃ durch einfache Acetylierung.)

Zu großem Danke bin ich Herrn Dr. Kohn verpflichtet, welcher durch Ermittlung der Dampfdichte dieses Resultat bekräftigte:

0.0164 g gaben in Xylol bei einem Anfangsdrucke von 9 mm Hg eine Druckerhöhung von 63 mm Paraffinöl; $K = 970$. Daraus gefunden $m = 252.5$; berechnet $m = 246$.

Zur weiteren Bestätigung versuchte ich eine quantitative Acetylbestimmung nach Wenzel,¹ aber seine Methode versagte in diesem Falle; denn der Körper bildete, wenn er beim Erhitzen mit Schwefelsäure die Acetylgruppen abspaltete, nicht das Aldol zurück, sondern lieferte — wenigstens theilweise — die Aldehyde, welche ihrerseits irgendwie mit dem vorgelegten Kali in Reaction traten und dieses verbrauchten. Ob ich nun mit der von ihm angegebenen Schwefelsäure 2 : 1 arbeitete oder mit der Säure 1 : 2, ob ich nun rasch oder vorsichtig verseifte, ich fand immer um einige Procente zu viel. Am besten war noch folgende Bestimmung:

0.2155 g gaben ein Destillat, welches $27.6 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ -normal KOH verbrauchte; schweflige Säure war nicht entstanden.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für das Triacetin
Acetyl. . . .	55.07	52.44

Ich versuchte nun eine andere Methode, welche sich darauf stützte, dass der Körper schon beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Lauge vollständig gelöst wird; beim weiteren Erhitzen tritt schon der Geruch der Aldehyde auf. Es wurde darnach die Substanz in einem Kölbchen gewogen, etwa mit dem doppelten der nöthigen Menge $\frac{1}{10}$ -normal KOH ein bis zwei Minuten schwach erwärmt und dann, wenn sich auch beim Abkühlen keine Öltröpfchen mehr zeigten, zurücktitriert.

I. 0.2002 g Substanz verbrauchten 25.2 cm^3 KOH.

II. 0.2196 g Substanz verbrauchten 27.2 cm^3 KOH.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für das Triacetin
	I	II	
Acetyl. . . .	54.12	53.26	52.44

¹ Monatshefte für Chemie, 1897, S. 658.

Hält man diese Acetylbestimmungen mit der Elementaranalyse und der Dampfdichte zusammen, so ist wohl ein Zweifel an der Existenz dreier Acetylgruppen in diesem Körper ausgeschlossen.

Darstellung des Oxims.

10 g umkrystallisiertes Aldol wurden in der 25fachen Menge Wasser gelöst, mit 8 g Hydroxylaminchlorhydrat, in 27 cm³ Wasser gelöst, versetzt und dann unter Umschütteln eine Lösung von 7 g entwässerter Soda in 35 cm³ Wasser nach und nach eingegossen. (Berechnet sind 6·8 g NH₂OH·HCl und 5·2 g Na₂CO₃.) Das Reaktionsgemisch, welches weder einen besonderen Geruch noch eine Färbung zeigte, wurde über Nacht sich selbst überlassen und dann am Rückflusskühler bis zum beginnenden Sieden erhitzt, hierauf ein Theil des Wassers abgedunstet und die eingeeengte Lösung im Extractionsapparate ausgezogen. Hernach wurde die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert, wobei eine farblose, dicke, wenig bewegliche Flüssigkeit zurückblieb. Als die letzten Reste von Äther und Wasser im Vacuum entfernt wurden, schieden sich darin beim Umrühren unter merklicher Erwärmung Krystalle aus. Sammt der Mutterlauge im Vacuum destilliert, gieng das Reaktionsproduct — nach einem unbedeutenden Vorlauf — unter 18 mm Druck bei 129° über. Durch Eiskühlung erstarrte es nun vollständig zu einer großstrahligen festen Krystallmasse. Dieses Oxim war vollständig geruchlos und schmeckte bitter mit schwach süßem Nachgeschmack. Die Ausbeute war fast die theoretische. Mit den Krystallen ließ sich übrigens sehr schlecht umgehen, weil sie schon durch Druck oder durch Berührung mit der Hand oder beim bloßen Stehen an der Luft zerflossen, woran einerseits der niedrige Schmelzpunkt — 29·5° — schuld war, anderseits aber auch, wie es scheint, Wasseranziehung. Die Analyse der nach dem ersten Wägen nochmals über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten und abermals gewogenen festen Substanz ergab Folgendes:

0·2597 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit PbCrO₄ und PbO₂ 0·4874 g CO₂ und 0·2204 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$
C	51·18	51·29
H	9·43	9·40

Um das Moleculargewicht festzustellen, führte Herr Dr. Kohn freundlichst mehrere Dampfdichtebestimmungen aus. Zwei Versuche in Xylol ergaben Werte, die wohl untereinander stimmten, aber in der Mitte zwischen dem einfachen und doppelten Moleculargewichte lagen, hingegen führten Versuche in Anilin und Toluol zum Ziele.

- I. 0·0405 g Substanz gaben in Anilin eine Druckerhöhung von 34 mm Hg; $K = 97·33$. Daraus gefunden $m = 115·9$; berechnet für das einfache Molecül 117.
- II. 0·0092 g gaben in Toluol eine Druckerhöhung von 36 mm Paraffinöl; $K = 910$. Somit $m = 232·5$; das Doppelmolecül verlangt 234.

Das Molecül des Oxims verhält sich also wie das des Aldols; indes wäre es falsch, den Schluss zu ziehen, dass es schon als Derivat des dimolecularen Aldols ebenfalls dimolecular sein müsse, weil auch von anderen Oximen feststeht, dass sie das doppelte Moleculargewicht besitzen.

Schließlich möchte ich mir noch erlauben, als

Beitrag zur Erklärung der Glykolbildung

aus zwei Molecülen Isobutyraldehyd und einem Molecüle eines zweiten Aldehydes durch alkoholisches Kali einige Versuche anzuführen, welche die von Herrn Hofrath Lieben über diesen Punkt aufgestellte Theorie stützen sollten. In meinem Falle war es mir darum zu thun, Isobutyryl- und Formaldehyd durch Einwirkung von KOH zunächst zum Aldol zu condensieren und dann fertiges Aldol durch Isobutyraldehyd und KOH zum Glykol zu reducieren.

I. In ein Gemenge von 10 g Isobutyraldehyd und 11·3 g Formalin ließ ich bei -15° eine Lösung von 1 g KOH in 15 g Alkohol langsam eintropfen. Dabei trat einige Erwärmung ein,

doch war die Reaction sicher nicht vollständig, denn der Geruch nach den Aldehyden war noch sehr merklich. Als das Gemenge aus der Kältemischung herausgenommen wurde, schritt die Erwärmung langsam bis auf einige Grade über Zimmertemperatur vor. Nach zweistündigem Stehen (bei circa $+15^{\circ}$) wurde mit Schwefelsäure neutralisiert und ausgeäthert. Der dickliche Rückstand, der bald erstarrte, wurde im Vacuum fractioniert und so ein Körper vom Siedepunkte 70 bis 72° (15 mm) abgetrennt. Dieser wurde nach dem Erstarren aus Wasser krystallisiert und der Schmelzpunkt in der Art bestimmt, dass gleichzeitig ein Controlröhrchen mit reinem Aldol (mit K_2CO_3 bereitet) am selben Thermometer befestigt war. Beide Substanzen schmolzen gleichzeitig. Dieser Körper war also — auch nach allen seinen anderen Eigenschaften — Pentaldol, und hatte sich sogar in befriedigender Ausbeute gewinnen lassen.

Der Rückstand bei der Vacuumdestillation wurde längere Zeit unter gewöhnlichem Drucke erhitzt, wobei sich noch viel Aldehyddampf entwickelte, ein Zeichen, dass auch darin noch Aldol vorhanden war. Hierauf wurde er unter gewöhnlichem Drucke fractioniert. Ein kleiner Theil, welcher um 220° übergieng, schied nach tagelangem Stehen in strenger Kälte einige Kryställchen aus, welche auf einer Thonplatte abgesaugt wurden. Sie zeigten sich leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser und konnten schon aus diesem Grunde weder Pentaglykol noch Aldol sein. Da sie, wenn auch unscharf, bei 52° schmolzen, mussten sie als Octoglykol betrachtet werden; auch der Geruch und der Geschmack stimmten darauf. Von diesem Körper ließen sich übrigens kaum 0.2 g isolieren, das Hauptproduct der Reaction war Pentaldol.

II. 5 g reines Aldol wurden in 10 g Alkohol gelöst, genau 3.53 g Isobutyraldehyd hinzugefügt und allmählich bei Zimmertemperatur eine 13procentige alkoholische KOH-Lösung (3.2 g KOH) zugesetzt. Dabei trat sehr geringe Erwärmung ein. Die Flüssigkeit blieb 50 Stunden sich selbst überlassen, hierauf wurde Kohlensäure eingeleitet, der Alkohol verjagt und die Neutralproducte ausgeäthert. Es resultierte ein Körper, welcher in einem Vacuum von 16 mm bei 110° übergieng; dabei war kein Vorlauf und kein Rückstand zu bemerken. Die Substanz

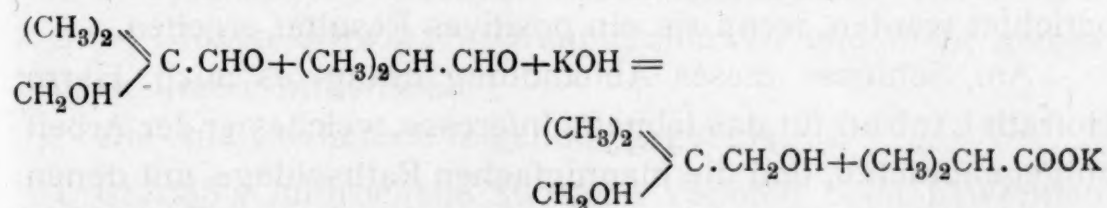
wurde noch mit etwas Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet; sie siedete unter 749 *mm* Druck bei 205 bis 206° und schmolz bei 127°, war somit Pentaglykol. Die Ausbeute betrug 3·6 g. Weniger zum Zwecke einer weiteren Identifizierung, als um zu sehen, ob auch das Glykol dimolecular sei, bestimmte ich die Dampfdichte mit Unterstützung von Herrn Dr. Kohn. Allerdings musste, um das Glykol eventuell in dimolecularem Zustande fassen zu können, unter ungünstigen Bedingungen (bei niedriger Temperatur und mit geringer Menge) gearbeitet werden. Wir ermittelten Folgendes:

Anfangsdruck 4 *mm* Hg. Heizflüssigkeit Toluol. Angewandte Substanz 0·0070 g. Druckerhöhung 58 *mm* Paraffinöl. $K = 900$. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 108·6, das einfache Molecül fordert 104. Ein Doppelmolecül war also nicht nachzuweisen.¹

Die von Glykol befreite Lösung wurde mit H_2SO_4 angesäuert und wieder im Schacherl-Apparate mit Äther extrahiert. Bei der Destillation im Vacuum gieng eine Säure über, die dann unter 753 *mm* Druck bei 152·5° siedete und auch nach dem Löslichkeitsverhältnisse in Wasser Isobuttersäure war. (Ausbeute 2 g.) Ein geringer gelblicher Rückstand (0·6 g), welcher bei der Vacuumdestillation absichtlich nicht übergetrieben wurde, ward abgepresst und aus siedendem Äther krystallisiert. So erhielt ich schöne Krystalle, in welchen ich die Oxysäure wieder erkannte. Der Schmelzpunkt betrug 123°. Übrigens verschaffte ich mir auch noch einen analytischen Beweis:

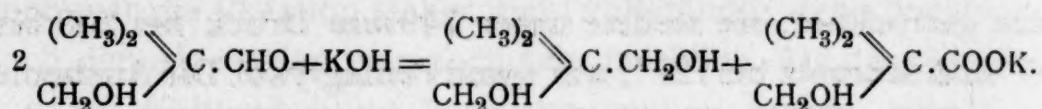
0·1143 g verbrauchten, mit $\frac{1}{10}$ -normal KOH titriert (unter Anwendung von Phenolphthalein), 9·7 *cm*³ KOH; berechnet sind 9·68 *cm*³.

Es muss sich somit neben der Hauptreaction



¹ Übrigens haben Apel und Tollens seinerzeit eine kryoskopische Bestimmung in Wasser vorgenommen und auch den einfachen Wert erhalten.

noch folgende interessante Nebenreaction abgespielt haben:



Ich werde, um dies näher zu prüfen, Aldol allein mit Kali zusammenbringen, um so vielleicht diese Reaction (ein Analogon der Reaction von Canizzaro) zu einer quantitativen zu gestalten; auch möchte ich, wenn sich so die Oxysäure in guter Ausbeute gewinnen lässt, sie noch zum Gegenstand eines eingehenderen Studiums machen.

III. Es ist nicht einzusehen, warum in der Reaction II die Reduction gerade durch Isobutyraldehyd erfolgen soll, sie sollte mit Formaldehyd oder Benzaldehyd z. B. ebenso gut gehen, ja vielleicht noch besser. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung.

5 g rohes Aldol wurden mit einem kleinen Überschusse an Formalin und Kali in concentrirt-wässrig-alkoholischer Lösung zusammengebracht; es trat dabei Erwärmung von 11 auf 19° ein. Nach fünf Tagen wurde mit H₂SO₄ neutralisiert und dann ähnlich wie bei dem Versuche II verfahren; nur wurde die Säure hier begreiflicherweise unter gewöhnlichem Drucke destilliert. Es resultierte ein neutrales Product, welches nach dem Verjagen des Äthers und Wassers im Vacuum (11 mm) bei 98° sublimierte (Ausbeute 4 g). Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol wurde der Schmelzpunkt zu 127° gefunden; auch der Siedepunkt unter gewöhnlichem Drucke stimmte aufs Glykol. Die extrahierte Säure erwies sich nach ihrem Siedepunkte 106·5 bis 107° als Ameisensäurehydrat.

Ich behalte mir vor, die Methode der Reduction mit Formalin und Kali auch auf andere Aldole und gewisse Aldehyde, deren Reduction bis jetzt misslang oder schwer gelang, auszudehnen; ferner habe ich noch synthetische Versuche mit dem neuen Aldole im Auge. Darüber soll noch in diesen Heften berichtet werden, wenn sie ein positives Resultat ergeben.

Am Schlusse dieser Abhandlung drängt es mich, Herrn Hofrath Lieben für das lebhafteste Interesse, welches er der Arbeit entgegenbrachte, und die mannigfachen Rathschläge, mit denen er mich unterstützte, aufs wärmste und herzlichste zu danken.

Über das Verhalten des Uranylacetats und einiger seiner Doppelsalze zu Wasser

von

Josef Zehenter.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Oberrealschule in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Februar 1900.)

I. Uranylacetat.

Bevor das Verhalten des Uranylacetats gegenüber Wasser besprochen werden soll, muss erwähnt werden, dass die Beschaffung dieses Salzes im chemisch reinen, insbesondere natronfreien Zustände Schwierigkeiten bereitete, indem das von verschiedenen Orten unter obigem Namen bezogene Präparat nach den vorgenommenen Analysen nur das mehr oder weniger reine Doppelsalz des Uranylacetats mit Natriumacetat war. Ja, selbst die von einer bewährten Firma als »Uranium aceticum puriss.« und als »essigsaures Uranoxyd für analytische Zwecke« (garantiert chemisch rein) erhaltenen Präparate erwiesen sich als Natriumuranylacetat. Die Firma E. Merck in Darmstadt bringt nun, nachdem sie auf diese Verhältnisse aufmerksam gemacht wurde, ein Uranium aceticum puriss. natronfrei in den Handel, welches zu den hier zu beschreibenden Versuchen Verwendung fand. Dasselbe ist vom Natron doppelsalze dadurch leicht zu unterscheiden, dass es 1. schon bei schwacher Vergrößerung in prismenförmigen Krystallen erscheint, während das Doppelsalz die charakteristischen Tetraeder bildet, und 2. beim Glühen schwarzes Uranoxyduloxyd und nicht gelbes Natriumuranat hinterlässt.

Die Analyse lieferte folgendes Ergebnis:

- I. 0.7635 g lufttrockene Substanz verloren beim Erwärmen auf 110° 0.069 g Wasser; nach dem Glühen über dem Gebläse blieben 0.5029 g Uranoxyduloxyd (U_3O_8) zurück.

II. 0·4785 g der aus Wasser umkrystallisierten Substanz gaben bei 110° 0·041 g Wasser ab und lieferten nach dem Glühen über dem Gebläse 0·3165 g U_3O_8 .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
$2\text{H}_2\text{O}$	9·04	8·57	8·47
U	55·91	56·13	56·27

Zur Prüfung des Uranoxyduloxys auf seine Reinheit, insbesondere auf einen Gehalt an Alkalien, wurde in dem bei Versuch II erhaltenen eine Uranbestimmung nach der von Remelé¹ vorgeschlagenen und von Zimmermann² geprüften und als sehr verwendbar bezeichneten Methode vorgenommen. Die Substanz wurde in concentrirter Salzsäure unter Zusatz von ein paar Tropfen Salpetersäure gelöst, die vom Säureüberschuss durch Abdampfen möglichst befreite Lösung mit Ammoniak neutralisiert, mit Schwefelammonium im geringen Überschusse versetzt, auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung der Flüssigkeit, Abscheidung des Schwefels und Schwarzwerden des Niederschlages erwärmt, das Gemenge von Uranoxyd und Schwefel abfiltrirt, mit heißem Wasser gewaschen und dann durch Glühen über dem Gebläse bis zum constanten Gewichte in Uranoxyduloxyd übergeführt, wobei wieder die gleiche Menge wie oben erhalten wurde. Das Filtrat vom abgeschiedenen Uranoxyd und Schwefel lieferte nach dem Glühen nur Spuren eines Rückstandes, so dass der untersuchte Körper als frei von Verunreinigungen, insbesondere von Natrium anzusehen war.

Bemerkt werde, dass, entgegen den Angaben Wertheims,³ das Krystallwasser nicht erst bei 275°, sondern, wie die früher angeführten Zahlen beweisen, bereits bei 110° entweicht. Bei 275° findet schon Zersetzung statt, indem der Rückstand fast nur mehr reines Urantrioxyd ist.

¹ Zeitschrift für anal. Chemie, 4, 379.

² Lieb. Ann., 213, 293.

³ Journal für prakt. Chemie, A. F., 29, 207.

0.6945 g der bei 110° getrockneten Substanz wogen nach dem Erhitzen auf 275° 0.5095 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$
UO_3	73.36	73.78

Eine Löslichkeitsbestimmung des hier vorliegenden Uranylacetats ergab, dass je 100 Theile Wasser bei 15° C. 7.694 g Salz zu lösen vermögen; das specifische Gewicht, gemessen in Benzol bei 15° C., lieferte die Zahl 2.893.

Über das Verhalten des Uranylacetats zu Wasser findet sich zunächst eine Angabe von Wertheim¹ ohne Aufführung von Analysendaten, nach welcher das Salz beim Übergießen mit kochendem Wasser »Uranoxydhydrat« fallen lässt, und weiters berichtet Riban,² dass eine zweiprocentige wässrige Lösung von Uranylacetat, 100 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 175° erhitzt, krystallisiertes Uranoxydhydrat liefert.

Wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen werden, bedürfen diese Angaben einer Ergänzung, beziehungsweise Richtigstellung. Lässt man eine wässrige Lösung von Uranylacetat in vollkommener Dunkelheit stehen, so findet auch nach längerer Zeit keine Änderung statt. Wirkt jedoch das volle Tageslicht, noch mehr directes Sonnenlicht darauf ein, so tritt bald eine Trübung auf, und nach einiger Zeit setzen sich am Boden des Gefäßes violettbraune Flocken ab, welche unter dem Mikroskope undeutlich krystallinisch erscheinen und nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit kaltem Wasser ihre Farbe bald in eine gelbe umändern, wobei bemerkt werde, dass mit der Abscheidung des obigen Körpers stets eine schwache Gasentwicklung verbunden ist. Derselbe gibt in Salzsäure gelöst die Reactionen der Uranosalze, wenn auch nicht in so ausgesprochener Weise, wie dies Zimmermann in seiner Abhandlung über das Uran³ angibt. Eine quantitative Analyse

¹ Journal für prakt. Chemie, A. F., 29, 207.

² Compt. rend., 93, 1140.

³ Lieb. Ann., 216, 10.

der violettbraunen Flocken konnte wegen ihrer außerordentlich leichten Zersetzbarkeit beim Trocknen (selbst Trocknen im möglichst luftfreien Wasserstoffstrome führte zu keinem Ziele) nicht sicher durchgeführt werden, und musste man sich begnügen, festzustellen, dass der Körper nicht organischer Natur ist und dass das beim Liegen an der Luft sich bildende Umänderungsproduct aus Uranylhydroxyd besteht.

0.2466 g der bei 120° getrockneten Substanz gaben bei schwacher Rothglut 0.016 g Wasser ab; der Rückstand, stark geglüht, lieferte 0.2275 g U_3O_8 .

In 100 Theilen:

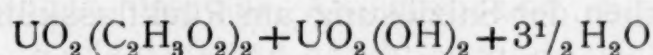
	Berechnet für $UO_2(OH)_2$	Gefunden
H_2O	5.90	6.49
U	78.39	78.30

Es wird also die bei der Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine wässrige concentrirte Lösung von Uranylacetat sich bildende Abscheidung Uranhydroxyd oder vielleicht Uranoxyd-oxydulhydrat sein, was auch zum Theile mit der Beobachtung Ebelmens¹ übereinstimmt, der aus dem Uranyloxalat auf ähnliche Weise zuerst das letztere der beiden obgenannten Hydrate und schließlich Uranylhydroxyd erhielt, welches sich noch in der Lösung bildete, eine Beobachtung, die hier nicht gemacht wurde, indem da die Bildung des Uranylhydroxyds aus den violettbraunen Flocken erst beim Liegen an der Luft erfolgte.

Lässt man nun eine gesättigte Lösung von Uranylacetat durch längere Zeit unter öfterem Umschütteln im Halbdunkel stehen, so scheidet sich nach und nach ein deutlich krystallinischer, gelber Niederschlag ab, der in Wasser nur mehr wenig löslich ist und zur Untersuchung abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Unter dem Mikroskope bei 450-facher Vergrößerung betrachtet, stellt er einheitlich aussehende Krystalle von meist prismatischer Form dar, die dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen. Kaltes Wasser wirkt auf

¹ Journal für prakt. Chemie, A. F., 27, 385.

dieselben nicht ein, wohl aber heißes Wasser, das eine Gelbfärbung und Änderung des Aussehens der Krystalle hervorruft. Kalilauge färbt sie dunkelgelb, ohne sie zu lösen, leicht werden sie von Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und heißer Essigsäure gelöst, in Alkohol sind sie unlöslich. Die quantitative Analyse ergab das Resultat, dass der ausgeschiedene Körper ein basisches Uranylacetat von der Zusammensetzung



darstellt, wie die folgenden Zahlen beweisen:

- I. 0·5678 g lufttrockene Substanz gaben beim Erhitzen auf 150°, wobei sich die Farbe des Körpers von schwefelgelb in goldgelb änderte, 0·0482 g Wasser ab. Der so getrocknete Körper lieferte bei der Elementaranalyse 0·051 g H₂O und 0·1335 g CO₂. Der Rückstand gab nach starkem Glühen über dem Gebläse 0·4254 g U₃O₈.
- II. 0·8071 g lufttrockene Substanz gaben beim Erhitzen auf 150° 0·0696 g Verlust und hinterließen nach dem Erhitzen über dem Gebläse 0·603 g U₃O₈.

In 100 Theilen:

Berechnet für		Gefunden	
$\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{UO}_2(\text{OH})_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		I	II
$3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \dots$	8·32	8·49	8·62

Berechnet für		Gefunden	
$\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{UO}_2(\text{OH})_2$		I	II
C	6·91	7·01	—
H	1·16	1·10	—
U	68·91	69·48	69·39

Anders verhält sich eine wässrige Lösung von Uranylacetat, wenn man selbe am Rückflusskühler kocht. Sehr verdünnte Lösungen zeigen keine Zersetzung, erst bei zehn- und mehrprocentigen Lösungen findet unter heftigem Stoßen die Abscheidung eines schwefelgelben Pulvers statt. Ein ähnliches Resultat ergibt sich auch, wenn man die Salzlösung am Wasserbade abdampft, wobei mit der Zunahme der Concentration

auch die Menge des sich ausscheidenden Körpers wächst und das lästige Stoßen vermieden wird.

Das in dem einen oder anderen Falle abgeschiedene gelbe Pulver wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagierte und keine Reaction auf Uran mehr gab. Der Körper stellt, bei 320-facher Vergrößerung betrachtet, einheitlich aussehende Prismen dar, welche, wenn sie durch Kochen der Salzlösung am Rückflusskühler gebildet waren, besser ausgebildet erschienen, als wenn dieselben durch Abdampfen der Lösung erhalten wurden. In Wasser, Alkohol und Äther ist die Substanz fast unlöslich, leicht löslich hingegen in Essigsäure, Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure. Kalilauge zersetzt den Körper unter Bildung von Kaliumuranat. Die Ausbeute betrug bei der Gewinnung durch Kochen am Rückflusskühler 25%, durch Eindampfen fast 80% des angewendeten Uranylacetats.

Die quantitative Untersuchung lieferte folgendes Ergebnis:

- I. 0.5485 g lufttrockene Substanz, welche, auf 150° erhitzt, keinen Gewichtsverlust zeigten, gaben bei der Verbrennung 0.096 g CO₂ und 0.055 g H₂O.
- II. 0.454 g derselben Substanz hinterließen nach dem Glühen über dem Gebläse 0.382 g U₃O₈.
- III. 0.4524 g lieferten bei der Elementaranalyse 0.0735 g CO₂, 0.0445 g H₂O und 0.3819 g U₃O₈.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	UO ₂ (C ₂ H ₃ O ₂) ₂ +2UO ₂ (OH) ₂
C	4.77	—	4.43	4.79
H	1.12	—	1.10	1.01
U	—	71.41	71.66	71.81

Die erhaltenen Zahlen stimmen also für ein basisches Uranylacetat von der Formel UO₂(C₂H₃O₂)₂+2UO₂(OH)₂.

Eine ähnliche Zersetzung, wenn auch nur in sehr geringem Maße, scheint die wässrige Lösung von Uranylacetat bereits beim Einengen im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur zu erleiden.

Nachdem so das Verhalten des hier erwähnten Salzes bei gewöhnlichem Drucke festgestellt war, wurden auch Versuche bei höherem Drucke unternommen. 4 g Uranylacetat wurden möglichst rasch in 10 cm^3 heißem Wasser gelöst, eine geringe Ausscheidung abfiltriert und die Lösung durch 6 Stunden im zugeschmolzenen Glasrohre auf 140° erhitzt. Es scheidet sich eine gelbe pulverige Masse ab, welche nach dem Abfiltrieren und Auswaschen dasselbe Aussehen und dieselben Eigenschaften zeigte wie das oben beschriebene basische Salz.

0.3987 g lufttrockene Substanz gaben, auf 150° erhitzt, keinen Gewichtsverlust, bei stärkerem Erhitzen zeigte sich deutlicher Acetongeruch, und nach dem Glühen über dem Gebläse blieben 0.3357 g U_3O_8 zurück.

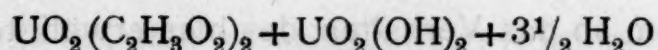
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{UO}_2(\text{OH})_2$
U.....	71.46	71.81

Die Ausbeute war schlecht; es wurden nur 10% des ursprünglich verwendeten Salzes umgewandelt.

Ein ähnliches Resultat, wie es beim Erhitzen einer 40procentigen Lösung erhalten wurde, lieferte auch eine 10procentige Lösung. Erst als entsprechend den Angaben Ribans eine zwei-procentige Lösung zur Anwendung kam, schied sich ein gelbes Pulver ab, das unter dem Mikroskope ein anderes Aussehen als das basische Salz zeigte und bei der Analyse Zahlen für ein Uranylhydroxyd ergab. Erwähnt werde, dass die Lösung bloß durch 8 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt wurde und nicht, wie Riban that, 100 Stunden auf 175° . Beim Erhitzen auf 170 bis 180° trat fast stets Explosion der Versuchsröhren ein.

Fasst man die hier angeführten Ergebnisse nochmals kurz zusammen, so geht daraus hervor, dass wässerige Lösungen von Uranylacetat sich in vollständiger Dunkelheit nicht zersetzen; bei Einwirkung des Sonnenlichtes bildet sich wahrscheinlich Uranohydroxyd oder Uranoxydoxydulhydrat, beim Stehen gesättigter Lösungen im gedämpften Tageslichte wird ein basisches Uranylacetat von der Formel



erzeugt, während sich beim Kochen am Rückflusskühler oder Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade, entgegen den Angaben Wertheims, ein basisches Salz von der Zusammensetzung $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{UO}_2(\text{OH})_2$ bildet. Letzteres Salz entsteht auch bei Behandlung concentrirter Lösungen von Uranylacetat bei erhöhtem Drucke und erhöhter Temperatur. Erst beim Erhitzen sehr verdünnter Lösungen wird Uranylhdroxyd erhalten, was, wie erwähnt, bereits von Riban festgestellt wurde. Es kann also, wie aus Vorstehendem folgt, ein allmählicher Übergang des neutralen Uranylacetats in Uranylhdroxyd beobachtet werden.

II. Kaliumuranylacetat.

Nachdem das im Handel vorkommende Uran. Kal. aceticum sich nicht als genügend rein erwies, wurde obiges Salz aus reinem Uranylacetat und Kaliumacetat in der bekannten Weise dargestellt. Es stimmte in seinem Aussehen mit den vorhandenen Angaben überein und gab bei der Analyse Zahlen, welche einem Salze von der Formel $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ entsprechen.

- I. 0·4702 g lufttrockener Substanz lieferten bei 110° 0·0079 g Wasser und nach dem Glühen 0·3168 g Kaliumuranat, welche 0·2685 g U_3O_8 und 0·0844 g K_2SO_4 gaben.
- II. 0·418 g lufttrockener Substanz entließen bei 110° 0·006 g Wasser und gaben bei der Verbrennung 0·073 g H_2O und 0·22 g CO_2 .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1·68	1·44	1·81
C	—	14·35	14·50
H	—	1·96	1·83
U	48·47	—	48·21
K	8·06	—	7·88

Die in der Literatur vorgefundenen Angaben über den Krystallwassergehalt rühren von Wertheim¹ und von Rammelsberg² her und sprechen für 1 Molecül Krystallwasser, während obige Zahlen mit Sicherheit auf $\frac{1}{2}$ Molecül deuten. Erwähnt werde, dass die oben analysierten Proben nicht im Mindesten verwittert aussahen und auch beim längeren Liegen an der Luft sich nicht veränderten. Das specifische Gewicht derselben, bei 15° C. in Benzol gemessen, war 2.396.

Das Verhalten des eben besprochenen Doppelsalzes zu Wasser betreffend, konnten zwei Bemerkungen gefunden werden, die von den oben genannten Autoren stammen, und beide sagen, dass beim Übergießen des Salzes mit heißem Wasser, oder beim Kochen einer kalten Auflösung desselben Kaliumuranat herausfällt, ohne diese Angabe durch eine Analyse zu bestätigen.

Wie die folgenden Versuche beweisen, bilden sich beim Kochen wässriger Lösungen von Kaliumuranylacetat Polyurane, und zwar verschiedene, je nachdem die Salzlösung durch längere Zeit am Rückflusskühler gekocht oder einfach auf dem Wasserbade unter öfterem Zusatze von Wasser eingedampft wurde.

Kocht man eine einprocentige Lösung des Doppelsalzes, welche sich, nebenbei bemerkt, beim längeren Stehen am Lichte nicht veränderte, am Rückflusskühler, so scheidet sich bald eine gelbe pulverige Masse aus, die, nachdem das Kochen durch mehrere Stunden andauerte, abfiltriert und mit heißem Wasser so lange gewaschen wurde, bis das Filtrat nicht mehr sauer und mit gelbem Blutlaugensalz nicht mehr auf Uran reagierte. Aus dem Filtrate (ohne das Waschwasser) erhält man beim weiteren Kochen am Rückflusskühler noch eine geringe Menge obigen Körpers; dampft man schließlich das stark sauer reagierende Filtrat ein, so scheidet sich zunächst unzersetztes Kaliumuranylacetat und dann beim Einengen im Vacuum Kaliumacetat aus.

Durch das Mikroskop betrachtet stellt das gelbe Pulver einheitlich aussehende Krystalle dar, deren Form in kleineren

¹ Journal für prakt. Chemie, A. F., 29, 207.

² Sitzb. der preuss. Akademie der Wissensch., Jahrg. 1884, 2, 857.

Stücken rundlich, in größeren sechseitig erscheint und auf ihrer Oberfläche meist zierliche Zeichnungen zeigen.

In kaltem und heißem Wasser ist der Körper fast unlöslich, schwer löslich in kalter, leicht löslich in heißer Essigsäure, in verdünnter Schwefelsäure, in Salz- und Salpetersäure, unlöslich in Kalilauge, Alkohol und Äther.

Die quantitative Untersuchung lieferte folgendes Ergebnis:

- I. 0.5768 g lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° 0.0286 g Wasser, bei weiterem Erhitzen auf 300 bis 400° 0.021 g, so dass der Gesamtverlust 0.0496 g betrug. Der Rückstand lieferte, nach der früher erwähnten Methode untersucht, 0.483 g U_3O_8 und 0.049 g K_2SO_4 .
0.485 g lufttrockene Substanz gaben 0.4105 g U_3O_8 und 0.043 g K_2SO_4 .
- III. 0.9586 g lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° 0.044 g und beim weiteren vorsichtigen Erhitzen zur ganz schwachen Rothglut 0.046 g (Gesamtverlust = 0.09 g). Der Rückstand ergab 0.8066 g U_3O_8 und 0.0781 g K_2SO_4 .

Die erhaltenen Zahlen stimmen, wie folgende Zusammenstellung lehrt, für ein Kaliumpolyuranat von der Formel $K_2O \cdot 6UO_3 + 10H_2O$; von den 10 Moleculen Wasser entweichen 5 bei 110°, der Rest über 300° bis zur ganz schwachen Rothglut.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $K_2O \cdot 6UO_3 + 10H_2O$	Gefunden		
		I	II	III
10 H_2O	9.01	8.60	—	9.39
U	71.87	71.22	71.83	71.42
K	3.92	3.81	3.98	3.66

Bei 110° entweichen 5 Moleculle Wasser.

	Berechnet für $(K_2O \cdot 6UO_3 + 5H_2O) + 5H_2O$	Gefunden	
		I	II
5 H_2O	4.51	4.96	4.59

Es hat sich also beim Kochen einer wässerigen Lösung von Kaliumuranylacetat am Rückflusskühler ein mit 10 Moleculen Wasser krystallisierendes Kaliumhexauranat gebildet.

Drenckmann¹ hat ein ähnliches Uranat auf trockenem Wege durch Einwirkung von überschüssigem Kaliumchlorid auf Uranylsulfat bei Schmelztemperatur und Auslaugen der Schmelze mit Wasser dargestellt, welches sich aber von dem hier beschriebenen 1. durch seine Krystallform, 2. durch seinen Gehalt an Krystallwasser (6 Molecüle) und 3. soweit sich dies aus den vorhandenen Daten beurtheilen lässt, auch durch sein Verhalten beim Erhitzen über dem Gebläse unterscheidet. Während der Drenckmann'sche Körper durch Glühen bis zur Weißglut eine silbergraue Farbe annehmen soll und dabei eine Gewichtsabnahme erfährt, welche darauf schließen lässt, »dass alles Uranoxyd in demselben in schwarzes Uranoxyd-oxydul übergeführt sei«, ist das Verhalten des aus dem Kaliumuranylacetate gewonnenen Hexauranates ein ganz anderes. Dasselbe nimmt eine dunkelolivengrüne Färbung an, der Gewichtsverlust ist viel geringer, ein Theil des Glührückstandes ist in 20procentiger Essigsäure mit einer gelben Färbung leicht löslich, während der zurückbleibende schwarze Antheil selbst in concentrirter Salzsäure schwer löslich ist. Derselbe erwies sich bei der Untersuchung als reines Uranoxyduloxyd, während die Untersuchung des in Essigsäure Gelösten für Uran und Kalium Zahlen lieferte, welche für das später zu besprechende Kaliumtetrauranat stimmen. Auf Grund dieser Daten dürfte der beim starken Erhitzen des wasserfreien Kaliumhexauranates vor sich gehende Vorgang durch folgende Gleichung auszudrücken sein: $3[\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{UO}_3] = 3[\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{UO}_3] + 2\text{U}_3\text{O}_8 + \text{O}_2$; daraus berechnen sich aus je 100 Theilen $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{UO}_3$ 68·39 Theile $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{UO}_3$, 31·02 Theile U_3O_8 und 0·59 Theile O. Der Versuch lieferte 31·19 Theile U_3O_8 und 0·79 Theile O, sowie durch Berechnung aus der Differenz 68·02 Theile $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{UO}_3$. Eine genaue Wiederholung der Drenckmann'schen Versuche soll Aufklärung über die hier obwaltenden Unterschiede zwischen den zwei bis auf den Krystallwassergehalt gleich zusammengesetzten Körpern bringen.

¹ Zeitschrift für die ges. Naturwissensch., 17, 149.

Dampft man eine wässrige Lösung von Kaliumuranylacetat unter öfterem Wasserzusatz so lange ab, bis das Wasser nicht mehr sauer reagiert, dann bleibt ein gelber pulveriger Rückstand, der nach dem Auswaschen mit heißem Wasser unter dem Mikroskope ein ähnliches Aussehen zeigt, wie das vorhin beschriebene Kaliumhexauranat, und auch sonst ähnliche qualitative Eigenschaften aufweist. Die quantitative Untersuchung ergab jedoch Zahlen, welche für ein 5 Molecüle Wasser enthaltendes Kaliumtetrauranat stimmen.

- I. 0·5555 g lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen zur schwachen Rothglut 0·0425 g; der Rückstand lieferte 0·4690 g U_3O_8 und 0·0677 g K_2SO_4 .
- II. 0·6282 g lufttrockene Substanz verloren, auf 110° erhitzt, 0·0162 g, zur schwachen Rothglut erhitzt 0·028 g, im ganzen 0·0442 g. Der Rückstand gab 0·5314 g U_3O_8 und 0·0846 g K_2SO_4 .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $K_2O \cdot 4UO_3 + 5H_2O$	Gefunden	
		I	II
$5H_2O$	6·75	7·65	7·03
U	71·80	71·66	71·79
K	5·87	5·47	6·05

Bei 110° entweichen 2·58% Wasser, was 2 Molecülen entspricht; $K_2O \cdot 4UO_3 + 5H_2O$ verlangt für $2H_2O$ 2·70%; der Rest an Wasser entweicht erst bei schwacher Rothglut. Beim Erhitzen über dem Gebläse scheint das Kaliumtetrauranat viel beständiger als das Hexauranat zu sein; erst nach langem Glühen färben sich insbesondere die an der Wand des Platintiegels anliegenden Theile der Substanz dunkelgrün, während der größere Theil derselben in der Hitze eine rothe Farbe zeigt, die beim Erkalten wieder gelb wird.

Es haben sich also bei der Einwirkung des Wassers auf Kaliumuranylacetat zwei krystallisierte Polyuranate gebildet, und zwar beim Kochen am Rückflusskühler ein Kaliumhexauranat, beim Abdampfen am Wasserbade Kaliumtetrauranat,

woraus hervorgeht, dass die bezüglichlichen Angaben von Wertheim und Rammelsberg einer Richtigstellung bedürfen.

III. Natriumuranylacetat.

Über das Verhalten dieses Salzes zu Wasser konnten in der Literatur keine eingehenderen Daten gefunden werden, nur Zimmermann,¹ der das Salz zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung des Urans darstellte, bemerkt, dass beim Kochen von wässrigen Lösungen desselben sich basische Uranacetate auscheiden, ohne dafür analytische Belege zu bringen, ja, er glaubt, dass bereits directes Sonnenlicht auf Natriumuranylacetat zersetzend wirkt.

Bei den hier angestellten Versuchen, für welche das obige Salz vorher genau auf seine Reinheit geprüft wurde, ergab sich zunächst das Resultat, dass eine kaltgesättigte Lösung auch nach monatelangem Stehen im zerstreuten Tageslichte bei Zimmertemperatur keine Änderung zeigte. Erwärmt man jedoch die Lösung, so beginnt bald die Abscheidung eines schwefelgelben Pulvers, welches sich nach einiger Zeit zu Boden setzt und beim Aufschütteln einen schönen glimmerartigen Schimmer zeigt.

Zur Gewinnung dieses Körpers wurde die Salzlösung am Rückflusskühler durch mehrere Stunden gekocht, und zeigte es sich dabei, dass die Concentration der Lösung von Einfluss auf die Ausbeute ist. So betrug die Abscheidung, erhalten beim Kochen einer einprocentigen Lösung, ungefähr 50% der angewandten Salzmenge, während eine fünfprocentige Lösung nur 20% lieferte. In der Regel wurden 10 g Natriumuranylacetat in 1000 cm³ Wasser gelöst und am Rückflusskühler durch 6 bis 8 Stunden gekocht, die abgeschiedene Substanz abfiltriert und mit heißem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser weder saure Reaction, noch Urangehalt mehr erkennen ließ. Das stark sauer reagierende Filtrat, ausschließlich der Waschwässer, lieferte beim weiteren Kochen nur mehr einen geringen Niederschlag; beim Einengen desselben schied

¹ Lieb. Ann., 232, 273.

sich das noch unzersetzte Doppelsalz und aus der letzten Mutterlauge Natriumacetat ab. Ein Versuch, durch starkes Verdünnen des Filtrates und nachheriges Kochen eine neuerliche Abscheidung zu erhalten, fiel negativ aus.

Der herausgefallene schwefelgelbe Körper zeigt auch im getrockneten Zustande einen schönen Glanz, fühlt sich fettig an und stellt, durch das Mikroskop betrachtet, deutliche und einheitlich aussehende Krystalle dar, welche meist sechsseitig, tafelförmig, häufig gekreuzt und beiderseits zugespitzt erscheinen. Sie stellen keine regelmäßigen, sondern mehr in die Länge gezogene Sechsecke dar und zeigen an der Längsseite nicht selten Einbiegungen, was auf Zwillingsbildung schließen lässt. In kaltem und heißem Wasser ist der Körper fast unlöslich, ebenso in Alkohol, Äther, Kalilauge und Ammoniak, leicht löslich in Salz- oder Salpetersäure und beim Erwärmen auch in Schwefel- und concentrirter Essigsäure. Beim Erhitzen ändert sich die gelbe Farbe zuerst in eine rothe, dann in eine braune, schließlich in eine schwarzgraue, ohne dabei den charakteristischen Schimmer einzubüßen. Kohlenstoff konnte nicht nachgewiesen werden, daher die Bildung eines basischen Salzes ausgeschlossen erscheint. Beim Stehen über Schwefelsäure verliert die Substanz Wasser; ist dieses genügend lange geschehen, so tritt im Vacuum und beim Erhitzen bis 150° kein weiterer Verlust ein, erst beim Erhitzen zur Rothglut findet neuerlicher Austritt von Wasser statt.

Die quantitative Untersuchung ergab das folgende Resultat:

- I. 0.355 g lufttrockene Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0.0235 g, beim Erhitzen zur Rothglut weiters 0.018 g; der Rückstand lieferte 0.306 g U_3O_8 und 0.009 g Na_2SO_4 .
- II. 0.5744 g lufttrockene Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0.038 g, beim Erhitzen zur Rothglut weiters 0.0265 g; der Rückstand lieferte 0.495 g U_3O_8 und 0.0125 g Na_2SO_4 .

Auf 100 Theile lufttrockener Substanz umgerechnet ergibt sich:

	I	II
Verlust an Wasser über Schwefelsäure	6·62	6·62
Verlust an Wasser bis zur Rothglut	11·69	11·23
Urangehalt	73·16	73·16
Natriumgehalt	0·82	0·71

Auf die über Schwefelsäure getrocknete Substanz berechnet, erhält man folgende Zahlen:

	I	II
Verlust an Wasser	5·43	4·94
Urangehalt	78·40	78·34
Natriumgehalt	0·88	0·75

Sieht man von dem geringen Natriumgehalte ab, so stimmen diese Versuchsergebnisse am besten für das Uranylhydroxyd $\text{UO}_2(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$, welches für das eine Molecül Krystallwasser 5·57%, für das Krystallwasser einschließlich des Constitutionswassers 11·14 und für Uran 74·02% verlangt. Das wasserfreie Hydroxyd fordert für das Constitutionswasser 5·9 und für Uran 78·39%. Die Bestimmung des Krystallwassers ist etwas schwierig, da schon beim Stehen über Schwefelsäure geringe Mengen von Constitutionswasser fortzugehen scheinen, daher die obigen Zahlen für ersteres zu hoch, für letzteres zu nieder gefunden wurden.

Es wurde auch die Bildung eines Natriumpolyuranates in Betracht gezogen; es war jedoch nicht möglich mit den obigen analytischen Daten eine Formel aufzustellen, so dass die Annahme, es bilde sich beim Kochen einer wässrigen Lösung von Natriumuranylacetat am Rückflusskühler Uranylhydroxyd, als sicherer gelten kann.

Erwähnenswert ist, dass der hier gebildete Körper deutlich und einheitlich krystallinisch erscheint und auf einfache Weise gewonnen wird, was, wie folgende Zusammenstellung lehrt, von den übrigen Bildungsweisen des Uranylhydroxyds zum größten Theile nicht gesagt werden kann. Dasselbe wurde hergestellt von Berzelius¹ durch Erhitzen von Uranylnitrat

¹ Gmelin-Kraut, Handb. der Chemie, 6. Aufl., II. Bd., 2. Abth.

und Auskochen des Rückstandes mit Wasser, von Ebelmen¹ durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf Uranyloxalat, von Malaguti² durch Abdampfen einer alkoholischen Lösung von Uranylnitrat, von Drenckmann³ 1. durch Kochen einer Lösung von Uranylammoniumcarbonat und monatelangem Liegenlassen des gebildeten Körpers an der Luft, 2. durch Oxydation von Uranoxyduloxyd mit Kaliumchlorat und Auskochen der Schmelze mit Wasser, von Riban,⁴ wie bereits früher erwähnt, durch Erhitzen einer zweiprocentigen Lösung von Uranylacetat auf 175° und von Fischel⁵ durch Fällern von Uranylnitrat mit Cyankaliumlösung. Ferner scheint es sich auch durch Einwirkung von Magnesium auf Uranylsalze zu bilden, jedoch lauten die Angaben von Phipson,⁶ Commaille⁷ und Kern⁸ nicht übereinstimmend.

Auch das Natriumuranylacetat verhält sich beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung am Wasserbade anders als beim Kochen am Rückflussskühler, eine Beobachtung, die bereits beim Kaliumdoppelsalze gemacht wurde. Das Erhitzen mit Wasser wurde wieder so lange fortgesetzt, bis die über dem ausgeschiedenen Körper befindliche Flüssigkeit neutral reagierte. Die Abscheidung wurde dann abfiltriert, mit heißem Wasser bis zum Aufhören der Uranreaction ausgewaschen und durch Liegenlassen an der Luft getrocknet. Sie stellt einen pulverförmigen orangegefärbten Körper dar, der, unter dem Mikroskope bei starker Vergrößerung angesehen, deutlich krystallinisch ist, und zwar sind die Krystalle rundliche, seltener sechsseitige Blättchen, die dann ein ähnliches Aussehen zeigen wie die früher beschriebenen Krystalle des Uranylhydroxyds.

In Wasser, Alkohol, Ammoniak, Kalilauge ist der Körper unlöslich, leicht löslich in Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure,

¹ Journal für prakt. Chemie, A. F., 27, 385.

² Ebenda, 29, 231.

³ Zeitschr. für Naturwissenschaften, 17, 128.

⁴ Compt. rend., 93, 1140.

⁵ Uransäure und deren Salze, Diss. Bern, 1889.

⁶ Jahresber. der Chemie, 1864, 192.

⁷ Ebenda, 1866, 171.

⁸ Chem. Centralblatt, 1876, 579.

schwer löslich selbst bei anhaltendem Kochen in concentrirter Essigsäure. Beim Erhitzen nimmt derselbe zunächst eine braungelbe, schließlich eine schmutzig gelbgraue Farbe an. Beim Stehen über Schwefelsäure verliert die Substanz Wasser; ist dieses genügend lange geschehen, so findet beim Trocknen im Vacuum oder bei 100° nur geringe Abnahme mehr statt, erst beim Erhitzen zur Rothglut tritt eine weitere Menge Wasser aus. Die Ausbeute betrug 60% der angewendeten Salzmenge.

Die quantitative Analyse ergab folgendes Resultat:

- I. 0.8128 g lufttrockene Substanz verloren bis 100° erhitzt 0.0195 g Wasser, bei weiterem Erhitzen bis zur Rothglut 0.0270 g , im ganzen also 0.0465 g . Der Rückstand lieferte 0.7200 g U_3O_8 und 0.0790 g Na_2SO_4 .
- II. 0.62 g lufttrockene Substanz verloren bis 100° erhitzt 0.012 g , bei weiterem Erhitzen bis zur Rothglut 0.0225 g , im ganzen also 0.0345 g . Der Rückstand lieferte 0.5545 g U_3O_8 und 0.061 g Na_2SO_4 .

Die erhaltenen Zahlen stimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt, für ein Natriumpentauranat von der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{UO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
$5\text{H}_2\text{O}$	5.67	5.72	5.56
U	75.33	75.20	75.90
Na	2.90	3.16	3.19

Bei 100° treten 2 Molecüle Wasser aus, dafür berechnen sich 2.27% , gefunden wurden 2.39% und 1.94% . Es hat sich mithin beim Kochen des Natriumuranylacetats am Rückflusskühler Uranylhydroxyd, beim Abdampfen der wässerigen Lösung Natriumpentauranat gebildet.

IV. Ammoniumuranylacetat.

Da das im Handel vorkommende Salz sich nicht genügend rein erwies, wurde dasselbe durch Fällen einer heißen Lösung von Uranylacetat mit Ammoniumcarbonat, Auflösen des entstandenen Niederschlages in Essigsäure und Einengen zur

Krystallisation nach den Angaben Wertheims¹ dargestellt, wobei stets das auch von Rammelsberg² beschriebene krystallwasserfreie Salz von der Zusammensetzung $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ und dem specifischen Gewichte 2·219, gemessen in Benzol bei 15° C., erhalten wurde.

Über das Verhalten zu Wasser konnte nur eine von Wertheim herrührende Angabe gefunden werden, welche sagt, dass das Salz in Wasser leicht löslich sei und sich beim Kochen damit nicht zersetzt.

Die hier angestellten Versuche lehrten aber, dass diese Angabe nicht richtig ist, und eine wässrige Lösung von Ammoniumuranylacetat schon nach kurzem Erhitzen eine gelbe, pulverige Masse abscheidet. Zur genauen Feststellung dieses Verhaltens wurde eine einprocentige Lösung des erwähnten Salzes durch mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, der ausgeschiedene Körper abfiltriert, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Uranreaction gewaschen und getrocknet.

Unter dem Mikroskope betrachtet, stellt er kleine, rundliche, mit einem Randstreifen versehene Körnchen dar, welche, wenn besser ausgebildet, sechsseitige Krystallblättchen erkennen lassen. In kaltem wie in heißem Wasser, sowie in Laugen ist der Körper unlöslich, leicht löslich dagegen in Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure.

Bei der Analyse lieferte die Substanz folgendes Ergebnis:

- I. 0·4482 g lufttrockene Substanz gaben beim Erhitzen auf 120° 0·0256 g H_2O ab und lieferten nach dem Glühen über dem Gebläse 0·3896 g U_3O_8 .
- II. 0·4960 g lufttrockene Substanz gaben beim Erhitzen auf 120° 0·0256 g H_2O ab und lieferten beim Glühen über dem Gebläse 0·4324 g U_3O_8 .
- III. 0·3218 g der bei 120° getrockneten Substanz lieferten nach dem Auflösen in Salzsäure, Behandeln mit Platinchlorid und Glühen des erhaltenen Niederschlages 0·0310 g Pt, entsprechend 0·00575 g NH_4 .

¹ Journal für prakt. Chemie, A. F., 29, 207.

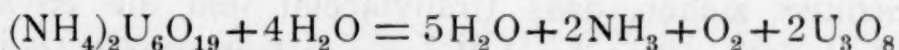
² Sitzb. der preuss. Akademie der Wissensch., Jahrg. 1884, 2, 857.

IV. 0.5986 g lufttrockene Substanz in gleicher Weise behandelt gaben 0.0475 g Pt, entsprechend 0.0088 g NH_4 .

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden			
	$[(\text{NH}_4)_2\text{U}_6\text{O}_{19} + 4\text{H}_2\text{O}] + 6\text{H}_2\text{O}$	I	II	III	IV
$6\text{H}_2\text{O}$.	5.52	5.71	5.16	—	—
NH_4 ..	1.85	—	—	1.68	1.47
U.	73.42	73.78	73.99	—	—

Versucht man den Körper $(\text{NH}_4)_2\text{U}_6\text{O}_{19} + 4\text{H}_2\text{O}$ durch stärkeres Erhitzen vom Wasser zu befreien, so findet bereits Abspaltung von Ammoniak statt; bei schwacher Rothglut, noch mehr bei starker Rothglut, geht vollständige Zersetzung unter Hinterlassung von U_3O_8 vor sich. Der Verlust, der bei der Zersetzung nach der Gleichung



eintritt, beträgt berechnet 8.45%, während durch den Versuch 8.08 und 7.98% gefunden wurden. Es hat sich also beim Kochen des Ammoniumuranylacetats ein Ammoniumhexauranat von der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 6\text{UO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ gebildet.

Zur Analyse dieser Verbindung wäre zu bemerken, dass die Bestimmung des Ammoniaks durch Kochen mit Kalilauge zu keinem günstigen Resultate führte; erst als das Ammoniak in der oben erwähnten Weise bestimmt wurde, konnten gleichmäßige Zahlen erhalten werden, eine Beobachtung, die auch von Delffs¹ bei Gelegenheit der Analyse des Ammoniumuranylcarbonates gemacht wurde.

Die Ausbeute an dem Körper betrug 30 bis 40% des angewendeten Doppelsalzes. Beim Abdampfen einer wässrigen Lösung desselben bildet sich das gleiche Product, nur scheint dieses weniger rein zu sein.

Erwähnt möge hier die Arbeit von Drenckmann² werden, welcher durch Kochen einer Lösung von kohlensaurem Uran-

¹ Pogg. Ann., 55, 233. Vergl. auch Rose, Pogg. Ann., 46, 355.

² Zeitschr. für Naturwissenschaften, 17, 113.

oxyd-Ammoniak einen Körper erhielt, der von Arfvedson¹ als Uranoxyd mit etwas Ammoniak und Kohlensäure, von Peligot² als Uranoxyd-Ammoniak, von Ebelmen³ als Uranoxydhydrat mit 2% Ammoniak aufgefasst wurde, welch' letztere Auffassung Drenckmann in oberwähnter Arbeit bestätigte und die Beobachtung hinzufügte, dass der Körper nach langem Liegen an der Luft keine Reaction auf Ammoniak mehr zeigte und Zahlen für reines Uranoxydhydrat lieferte.

Bei dem hier beschriebenen Producte konnte eine Verminderung des allerdings verhältnismäßig geringen Ammoniakgehaltes selbst nach fünfmonatlichem Liegen an der Luft nicht wahrgenommen werden, daher auch die Annahme der Bildung von Uranylhydroxyd beim Kochen einer wässrigen Lösung von Ammoniumuranylacetat ausgeschlossen erscheint.

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit lässt sich der Schluss ziehen, dass Uranylacetat und die erwähnten Doppelsalze desselben durch Wasser zerlegt werden, und zwar mit Ausnahme des Ammoniumdoppelsalzes verschieden, je nach der Art der Einwirkung. Beim Uranylacetat selbst spielt das Licht und der Sättigungsgrad eine Rolle, das Kalium- und Natriumsalz erleiden wieder verschiedene Änderungen, je nachdem die Reaction durch Kochen am Rückflusskühler oder durch bloßes Eindampfen am Wasserbade herbeigeführt wird. Die Ursache dürfte darin zu suchen sein, dass im ersteren Falle die gebildete Essigsäure nicht entweicht, während im zweiten Falle das entgegengesetzte eintritt und eine neutrale Flüssigkeit zurückbleibt.

Durch die Bildung von krystallisierten Polyuranaten wurde die bereits von Zimmermann⁴ ausgesprochene und bewiesene Annahme, dass im Hinblick auf die Stellung des Urans im Mendeljeff'schen Systeme, ähnlich wie bei Chrom, Molybdän und Wolfram krystallisierte Chromate, Molybdate und Wolframate, auch beim Uran analoge Verbindungen existieren

¹ Pogg. Ann., 1, 245.

² Journal für prakt. Chemie, A. F., 24, 442.

³ Desgleichen, A. F., 27, 385.

⁴ Lieb. Ann., 213, 285.

können, neuerdings bestätigt. Die Constitution der Polyuranate dürfte eine ähnliche sein, wie sie für die Polychromate angenommen wird.

Weitere Versuche sollen das Verhalten einiger anderer Uranyldoppelsalze zu Wasser feststellen. Aufmerksam werde noch darauf gemacht, dass bei den hier durchgeführten Berechnungen die Atomgewichtszahlen, wie sie die Commission der deutschen chemischen Gesellschaft vor einiger Zeit¹ aufstellte, zugrunde gelegt wurden.

¹ Berl. chem. Ber., 1898, 2761.

Über Bronzen aus Ephesus

von

Prof. Dr. Konrad Natterer.

Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Hofrathes Ad. Lieben.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1900.)

Eine mir aus zweiter Hand zugekommene Bronzeplatte besaß bei 1 bis 3 *mm* Dicke nahezu halbe Handgröße und war auf der einen Seite blank gefeilt. Die dünne Oxydschichte der anderen, rauhen Seite wurde mit einem Stahlmeißel abgeschabt. Beim Zerkleinern mittels einer Zange zeigte sich ein grauer, ziemlich feinkörniger Bruch.

5·7248 g gaben nach der Behandlung mit Salpetersäure und nach dem Glühen der Metazinnsäure 0·6302 g SnO_2 , nach dem Abdampfen mit überschüssiger Schwefelsäure 1·0776 g PbSO_4 , nach der Fällung mit Schwefelwasserstoff 5·6439 g CuO , endlich 0·0018 g ZnO .

Die Zusammensetzung war demnach:

	8·67%	Zinn,
	12·86	Blei,
	0·025	Zink
und	78·77	Kupfer,
	<u>100·325.</u>	

Das fast vollkommene Fehlen von Zink ließ¹ darauf schließen, dass eine altgriechische Bronze vorlag. Unter allen Umständen auffallend ist der hohe Bleigehalt.

¹ Hugo Blümner, »Technologie und Terminologie der Gewerbe und Künste bei Griechen und Römern«, Band IV (1886).

Karl Sittl, »Archäologie der Kunst«, sechster Band des »Handbuches der classischen Alterthumswissenschaft« (1895).

Spuren von Chloriden und Sulfaten, welche in der durch Feilen gepulverten Bronze gefunden wurden, ließen es als möglich erscheinen, dass die Bronze in Salzwasser (Meer- oder Brackwasser) oder in salzhaltigem Erdreich gelegen war und dabei in erheblichem Grade Oxydation (Bildung von Kupferoxydul) erfahren oder auch (bei zeitweiser Gegenwart von Schwefelwasserstoff) Schwefel aufgenommen hat.

9.0861 g Bronzepulver lieferten beim Glühen im Wasserstoffstrome 0.0102 g H_2O und 4.2752 g Bronzepulver beim Glühen im Chlorstrome im vorgelegten Chlorwasser geringe Mengen von Schwefelsäure, welche als 0.0128 g $BaSO_4$ zur Wägung kamen.

Also nur 0.10% Sauerstoff und 0.04% Schwefel enthielt das Bronzestück, von welchen mindestens ein Theil von unvollständiger Reduction bei der Bereitung der Bronze aus Erz stammen dürfte.

Die Bronze rührte, wie ich nun erst erfuhr, von den österreichischen Ausgrabungen in Ephesus her, und zwar von einer Statue, welche, nach freundlichen Mittheilungen des Herrn Dr. R. Heberdey, auf dem Gebiete der römischen Agora unter 6 m mächtigem Schutte gefunden worden ist. Sie war daselbst in 234 sehr verschieden große, theils grün, theils gelb überkrustete Stücke zerbrochen oder zerfallen und, mit Holzkohlenstücken gemengt, in einer schwarzen, sandigen, feuchten Erde gelagert gewesen.

In der Restaurieranstalt des Wiener kunsthistorischen Hofmuseums waren sämtliche Bronzestücke vor der unter geringfügigen Ergänzungen vorzüglich gelungenen Wiederausammensetzung zu einer schönen, vielleicht bereits im vierten Jahrhunderte vor Christi Geburt entstandenen Athletenstatue in einer Eisenpfanne mit Holzkohlen zum schwachen Glühen erhitzt und in Wasser abgelöscht worden, wonach sich die Krusten, soweit sie nicht schon im Kohlenfeuer abgesprungen waren, leicht mechanisch entfernen ließen. Aus den zusammen 82 kg wiegenden Bronzestücken war bei dem Glühen in Form von auf zahlreichen Stellen der Bronzeoberflächen sich zeigender, glänzender Kügelchen circa 1 kg eines sich im geschmolzenen

Zustande zu unregelmäßig geformten Klümpchen vereinigenden Metalles herausgetreten, welches für Zinn gehalten wurde.

Von einem dieser Klümpchen wurden 4·1818 g abgebrochen und analysiert, wobei sich 0·0075 g SnO_2 , 0·0497 g PbSO_4 und 5·1762 g ZnO ergaben. Dieses Metallklümpchen bestand demnach aus:

	0·14%	Zinn,
	0·81	Blei
und	99·45	Zink,
	100·40.	

12·7070 g eines anderen Klümpchens gaben 0·2734 g SnO_2 , 0·1679 g PbSO_4 und 15·4615 g ZnO .

In diesem Falle war die Zusammensetzung des aus der Bronze beim schwachen Glühen Herausgetretenen:

	1·69%	Zinn,
	0·90	Blei
und	97·76	Zink,
	100·35.	

Eine nach Art der Saigerung erst beim Glühen auf der Eisenpfanne (beim Ansteigen der Temperatur) erfolgte Abtrennung einer zumeist aus Zink bestehenden Legierung aus der Bronze ist unwahrscheinlich, und auch bei der Bereitung der Bronze unter (zufälliger) Mitverwendung von Zinkerz (Galmei) oder zinkhaltigem Kupfererz,¹ beziehungsweise bei dem Gießen der Statue wäre für die geringe Zinkmenge ein Saigern kaum möglich gewesen.²

Der Guss der Statue scheint nicht sehr gut gelungen zu sein. In ihren unteren Theilen (den Beinen) ist die Bronze viel dünner als in den oberen. An manchen Stellen, anscheinend dort wo, die Bronze gar zu dünn oder löcherig gewesen, hatte man Ausbesserungen vorgenommen. Wenn zu diesen

¹ Zink für sich war den Alten nicht zugänglich.

² Ein Stück einer anderen antiken Bronzestatue (ebenfalls aus Ephesus) lieferte an der Oberfläche beim Erhitzen in der Weingeistflamme glänzende Metalltröpfchen, welche zum Theile in der Hitze rasch matt wurden. 0·8946 g davon gaben 0·0009 g SnO_2 und 1·2909 g PbSO_4 ; der Rest war Zink mit

Ausbesserungsarbeiten oder bei einer Anbringung von Stützen im hohlen Inneren der Statue Messing verwendet worden ist, oder wenn irgendwie, etwa bei dem Einsturze des Gebäudes, in welchem die Statue stand, Messing in irgend einer Form zu der Statue oder zu ihren Trümmern gelangt ist, könnte der Fall eingetreten sein, dass wegen des Nebeneinanders der verschiedenen Stoffe im feuchten Erdreiche unter dem Einflusse elektrischer Vorgänge Zink aus dem Messing in die Bronze übergieng. Mit großer Wahrscheinlichkeit ergibt sich eine als Vorbedingung für die spätere Wiederabscheidung stattgefundenen Auflösung von Messing, beziehungsweise Zink in dem das Erdreich wenigstens zeitweise durchtränkenden, salzhaltigen Wasser aus dem noch zu besprechenden starken Zerfressensein der ausgegrabenen Bronzestücke. Bei der elektrolytischen Wiederabscheidung, d. h. bei der stellenweisen Anhäufung von nahezu reinem Zink dürfte auch Bleisuperoxyd, welches aus Theilen des in der Bronze enthalten gewesenen Bleies unter Mitwirkung von Elektrizität entstand, eine Rolle gespielt haben.

Von den noch zur Verfügung stehenden, auf einer Eisenpfanne mit Holzkohlen schwach geglühten und in Wasser abgelöschten Bronzestücken der Athletenstatue wurde ein circa 12 cm^2 großes, 6 bis 8 mm dickes Stück zu weiteren Analysen verwendet, hauptsächlich deshalb, um die Zusammensetzung

etwas Kupfer. Diesmal war das beim schwachen Glühen Herausgetretene zumeist Blei, nämlich

	0.08%	Zinn,
	98.55	Blei
und	1.37	Zink mit etwas Kupfer,
	100.00.	

In diesem Falle dürfte bei der Bereitung der Bronze, beziehungsweise beim langsamen Erstarren der gegossenen Bronze stellenweise eine Abtrennung (Saigerung) einer zumeist aus Blei bestehenden Legierung stattgefunden haben, oder es könnte die stellenweise Anreicherung des Bleies im Laufe der Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aus der »festen Lösung« der Bronze erfolgt sein.

Nach den an Bronzemünzen und Bronzegegenständen gemachten Erfahrungen der Restaurieranstalt des hiesigen Museums treten beim Erhitzen weiße glänzende Metalle tröpfchenförmig an der Oberfläche am meisten bei sehr alten ägyptischen Fundstücken, weniger bei Stücken aus spätrömischer Zeit und dem Mittelalter, nicht bei neuer Bronze auf.

der Bronze, das Verhältniß zwischen Zinn, Blei und Kupfer zu erfahren. Das zuerst analysierte, auffallend viel Blei enthaltende Bronzestück war im Museum durch Schmelzen im Tiegel gewonnen worden, jedoch hatte letzterer einen Sprung bekommen, und war, als man den Tiegel auf einen Ziegelstein gestellt hatte, Bronze ausgeflossen und zu der mir übergebenen Platte erstarrt. Entweder wegen unvollkommener Schmelzung der in den Tiegel gebrachten Bronzestücke oder wegen theilweiser Erstarrung der geschmolzenen Bronze im Tiegel konnte eine bedeutende Entmischung (Saigerung) der Bronze eingetreten und eine leichter schmelzbare, an Zinn und Blei reichere Bronze aus dem Tiegel ausgeflossen sein.

Von dem nicht umgeschmolzenen Bronzestücke wurde zuerst mittels einer Feile die äußere Bronzeschichte sammt ihren grünen und schwarzen Belegen abzutrennen gesucht, wobei sich noch deutlicher, als schon vorher an den Bronzestücken der Statue zu sehen gewesen, furchenartige, unregelmäßig verlaufende, bis 3 mm tiefe, zumeist mit krümeligen Massen ausgefüllte Vertiefungen zeigten. Die krümeligen Massen waren zum Theile schwarz (Kupferoxyd), zum Theile rothbraun (wie Kupferoxydul), zum Theile zinnoberroth (von Bleichlorosulfid). Nach deren Herauskratzen und noch mehr nach längerer Berührung mit etwas von den zu Pulver zerriebenen Massen waren die blank geschliffen gewesenen Flächen des verwendeten Stahlmeißels rauh geworden und etwas verrostet, und hatte an den Schneiden des Meißels Verkupferung stattgefunden. Etwas von dem röthlichbraunen Pulver der krümeligen Massen mit kohlensäurefreiem destilliertem Wasser geschüttelt, ertheilte dem letzteren eine ganz schwach saure Reaction, welche sich mittels Lackmuspapier und mittels einer durch eine Spur Kaliumhydroxyd roth gefärbten Lösung von Phenolphthaleïn, nicht aber durch Lösungen von Methylorange oder Congoroth nachweisen ließ. Eine ebenso schwach saure Reaction besitzt eine Lösung von Chlorblei, und wurden in dem wässerigen Auszuge des Pulvers thatsächlich Spuren von Chlorblei, nicht aber auch Kupfersalze gefunden. In das Innere der Bronze führende Krystallisationsflächen, sowie auch örtliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Bronze mögen das furchenartige

Vordringen der Zerstörung der Bronze während des Verweilens der Statue oder ihrer Bruchstücke unter der Erde befördert haben. Manches von den 234 ausgegrabenen Stücken ist vielleicht durch an den jetzigen Rändern des Stückes aufgetretene Corrosionsfurchen entstanden, indem entweder eine vollkommene Lostrennung eines solchen Stückes von der Statue oder ihren Theilen stattgefunden hat, oder indem die Bronze wegen der Furchen an den jetzigen Rändern so dünn geworden ist, dass eine fortwährende oder zeitweise Belastung durch über der Lagerstätte vorhanden gewesene Gegenstände einen Bruch der Bronze an den Stellen solcher ehemaliger Corrosionsfurchen bewirken musste.

2·1851 g des in Pulverform gebrachten Gemenges der äußersten Bronzeschichte mit den durch Oxydation und Salzbildung entstandenen Belegen und Furchenausfüllungen gaben 0·2814 g SnO_2 , 0·2223 g PbSO_4 und nach der Fällung des Kupfers mittels Schwefelwasserstoffes 0·0035 g ZnO . Eine in den Procentzahlen 10·14 für Zinn, 6·95 für Blei und 0·13 für Zink sich ausdrückende Anreicherung von Zinn kann beim Verweilen der Bronze in feuchtem Erdreiche durch theilweise Wegführung von Kupfer in Salzform stattgefunden haben.

2·2903 g ergaben beim Glühen im Chlorstrome im vorgelegten Chlorwasser geringe Mengen von Schwefelsäure, welche als 0·0096 g BaSO_4 zur Wägung kamen. Es waren also nur 0·06% Schwefel in Form von Schwefelmetall vorhanden.

1·7492 g wurden mit circa 50 cm^3 destillierten Wassers angerührt. Nach der Filtration lieferte der wässrige, wie schon erwähnt, etwas Blei enthaltende Auszug 0·0894 g AgCl und nur 0·0003 g BaSO_4 . Nach Entfernung des in Wasser Löslichen wurde mit sehr verdünnter Salpetersäure erwärmt, wonach aus der stark kupferhaltigen Lösung 0·0280 g AgCl und 0·0196 g BaSO_4 gefällt wurden.

In wasserlöslicher Form waren demnach 1·26% Chlor, und zwar zumeist als Chlornatrium, und nur 0·007% des Schwefelsäurerestes SO_4 , in wasserunlöslicher, jedoch in Salpetersäure löslicher Form 0·40% Cl und 0·46% SO_4 zugegen. Es deutet dies auf ein Überwiegen der Bildung von unlöslichen, zum Theile basischen, schwefelsauren Salzen über der Bildung

von basischen Chloriden des Kupfers und des Bleies hin. In einem Salzgemische, welches etwa vielleicht auf dem Wege des »capillaren Aufsteigens von Meerwasser in Festlandsmassen« in den Schutt und zu den Stücken der Bronzestatue gelangt ist, müsste sich das Verhältnis zwischen Cl und SO_4 sehr bedeutend geändert haben. Den gefundenen 1·26% Chlor würden im Salzgemische des Meerwassers 0·18% SO_4 entsprechen. Gefunden wurden nur 0·007% SO_4 . Die Hauptmenge der Schwefelsäure, beziehungsweise ihres Schwefels konnte sich unter Bildung von in Wasser unlöslichen Sulfaten und Sulfiden mit Theilen der Bronze verbunden haben.

Das mittels Feile und Stahlmeißel blank gemachte Stück der Bronzestatue zeigte nach weiterem Feilen unter dem Mikroskope neben der vorherrschenden Bronzefarbe Stellen, welche fast so weiß wie Zinn waren, außerdem viele kleine, manchmal zu Äderchen vereinigte, von mürben, rothbraunen oder fast schwarzen Massen erfüllte Poren, also auch im Inneren Andeutungen von einem durch Entmischung zustande gekommenen Nebeneinander verschiedener Metalle und von einer begonnenen Corrosion.

Diese inneren Theile des nicht umgeschmolzenen Bronzestückes dürften gleichwohl in ihrer Zusammensetzung fast vollkommen mit der zum Gusse der Athletenstatue von Ephesus verwendeten Bronze übereinstimmen.

2·0580 g dieser inneren Bronzetheile gaben 0·1649 g SnO_2 , 0·1469 g PbSO_4 und nach der Fällung des Kupfers mittels Schwefelwasserstoffes 0·0030 g $\text{ZnO} = 0·12\%$ Zink. 0·9395 g des Bronzepulvers gaben nach dem Glühen im Chlorstrome und nach der Ausfällung des vorgelegten Chlorwassers 0·0029 g BaSO_4 , entsprechend einem Gehalte von nur 0·04% Schwefel als Sulfid.

Die Bronze der Athletenstatue setzt sich darnach, wenn man von den geringen Zinkmengen zweifelhaften Ursprunges absieht, zusammen aus:

6·09%	Zinn,
4·87	Blei
und 89·04	Kupfer,
100·00.	

Über Tetrabromphenolphtaleïn

von

Dr. Hans Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1900.)

Friedländer und Stange¹ haben bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die alkalische Lösung von Tetrabromphenolphtaleïn amorphe gelbe Flocken eines Körpers erhalten, den sie auf Grund seiner Spaltbarkeit in Dibrompara-oxybenzoylbenzoesäure und Dibromamidophenol als Tetrabromphenolphtaleïnoxim ansprachen.

Bei der Wiederholung des Versuches fiel mir das Auftreten von feinen farblosen Nadeln auf, die dem gelben amorphen Reactionsproducte beigemischt waren und beim Lösen des Oxims in wenig Alkohol ungelöst zurückblieben.

Als Hauptproduct wird dieser neue Körper erhalten, wenn man die angewandte Hydroxylaminmenge ein wenig vermehrt, also etwa zwei bis drei Molecüle des Chlorhydrates auf ein Molecül Phtaleïn zusetzt. Die Substanz bildet sich gleichermaßen, wenn das Oxim von Friedländer und Stange in alkalischer oder auch in neutraler, wässerig-alkoholischer Lösung mit $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ behandelt wird.

Das Product bildet aus Alkohol, Chloroform oder Eisessig krystallisiert, äußerst feine, lange, farblose Nadeln, die kugelige Aggregate bilden und sich auf dem Filter zu einem dichten papierähnlichen Filz zusammenlegen.

In Wasser ist die Substanz unlöslich, leicht löslich in Soda und ätzenden Alkalien, schwer löslich in Äther, CHCl_3 ,

¹ B. 26, 2260.

Alkohol und Eisessig. Die anfangs farblose Lösung in Ammoniak wird beim Stehen blutroth und später dunkel und missfärbig.

Analysen:

- I. 0·1215 g gaben 0·1142 g AgBr.
- II. 0·1661 g gaben 0·2585 g CO₂ und 0·0265 g H₂O.
- III. 0·1592 g gaben 0·2459 g CO₂ und 0·025 g H₂O.
- IV. 0·245 g neutralisierten nach Kjeldahl 6·5 cm³ 1/10 HCl.

In 100 Theilen:

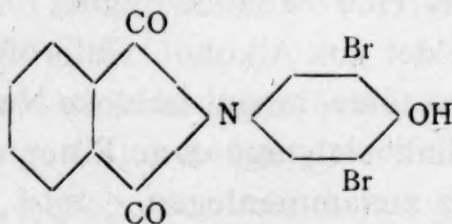
	Gefunden			
	I	II	III	IV
C	—	42·36	42·12	—
H	—	1·68	1·55	—
Br	39·99	—	—	—
N	—	—	—	3·37

Diese Werte führen zur empirischen Formel C₁₄H₇O₃NBr₂, welche verlangt:

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	42·5	42·24
H	1·77	1·62
N	3·52	3·37
Br	40·25	39·99

Es lag daher die Vermuthung nahe, dass dem Körper die Constitution eines Dibromparaoxyphthalanils:



zukomme.

Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme konnte sowohl durch Spaltung der Substanz, als auch durch ihre Darstellung aus Paraoxyphthalanil erbracht werden.

Spaltung durch Salzsäure.

Während das nicht substituierte Paraoxyphthalanil schon bei kurzem Kochen mit verdünnter Salzsäure quantitativ gespalten wird,¹ gelangt man bei dem Bromderivate nur durch mehrstündiges Kochen der Substanz mit einer großen Menge concentrirter Säure und unter Zufügen von Alkohol zum Ziele.

Wenn endlich alles in Lösung gegangen ist und eine Probe auch nach dem Erkalten klar bleibt, verdünnt man mit Wasser und schüttelt wiederholt mit Äther aus, dessen Abdampfrückstand die gebildete, durch etwas infolge von Hydrolyse aus dem Chlorhydrat freigewordenes und mitextrahiertes Dibromamidophenol verunreinigte Phtalsäure darstellt.

Durch Sublimation erhält man daraus leicht Phtalsäureanhydrid, das durch Schmelzpunkt und Phtaleinreaction identificiert wurde.

Die ausgeätherte Flüssigkeit wird unter Kühlung mit Bicarbonat neutralisiert und die bräunliche Ausscheidung aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt bei 190° unter Zersetzung. Die ammoniakalische Lösung ist anfänglich farblos und wird an der Luft roth, dann rothbraun und endlich missfärbig.

Darstellung von Dibromparaoxyphthalanil durch Synthese.

Zur Darstellung der fraglichen Substanz wurde nach Piutti² Paraamidophenol mit der äquimolecularen Menge Phtalsäureanhydrid condensiert und das gereinigte Paraoxyphthalanil in Eisessiglösung mit 4 Atomen Brom digeriert. Sehr bald beginnt die Abscheidung äußerst feiner, farbloser Nadeln, die nach dem Erkalten den Gefäßinhalt vollkommen erstarren machen und nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser vollkommen rein und nach jeder Hinsicht mit dem aus Tetrabromphenolphtalein erhaltenen Körper identisch sind.

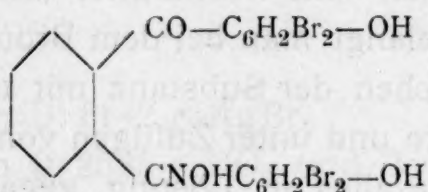
Während das Phenolphtalein selbst ein in alkalischer Lösung beständiges Oxim bildet, wird also das Tetrabrom-

¹ Hans Meyer, Monatshefte, XX, 349.

² Gaz. chim. it., 16, 252. — Confer Hans Meyer, a. a. O.

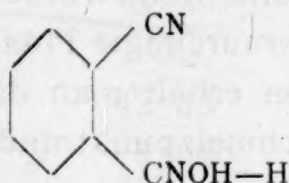
derivat schon durch freies Hydroxylamin umgelagert und gespalten.

Mit der Formulierung des Oxims in der von mir angegebenen Weise:

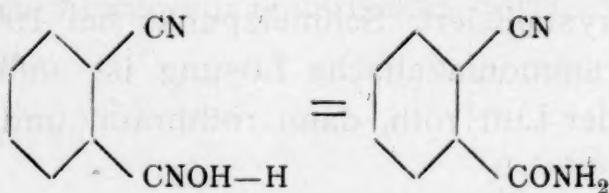


ist dieses Verhalten wohl vereinbar.

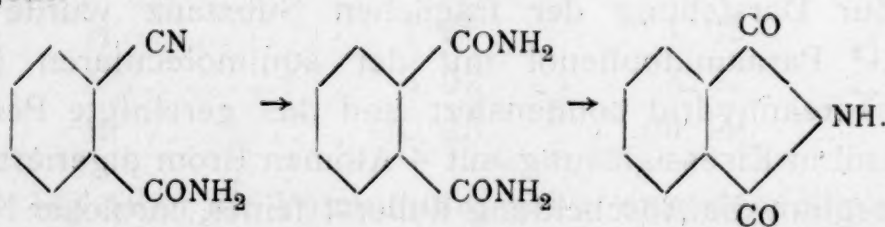
Es findet das Tetrabromphenolphthalein sein Analogon in dem von Posner¹ untersuchten Orthocyanbenzaldoxim:



welches durch überschüssiges Hydroxylamin zum Säureamid umgelagert wird:



das weiterhin unter Verseifung der Nitrilgruppe in Phtalimid übergeht:



Auch in diesem Falle unterbleibt die Umlagerung und Bildung von Phtalimid, wenn bei der Darstellung des Oxims ein Überschuss an Hydroxylamin vermieden wurde.

¹ B. 30, 1693.

Über Chlor-*m*-Phenylendiamin

von

Dr. Paul Cohn und Dr. Armin Fischer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ed. Lippmann an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Februar 1900.)

Von den drei theoretisch vom *m*-Phenylendiamin ableitbaren Monochlorsubstitutionsproducten ist nur ein einziges in der Literatur beschrieben. Es ist dies das 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin, über welches Beilstein und Kurbatow¹ nur sehr dürftige Angaben machen. Dieselben haben das 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin durch Reduction von 4-Chlor-*m*-Dinitrobenzol mit Zinn und Salzsäure erhalten und beschreiben es als einen bei 86° schmelzenden Körper, der aus Ligroin krystallisiert und in Alkohol und Chloroform löslich ist. Es ist auch nur eine einzige Chlorbestimmung der Substanz angeführt.

Wie hieraus zu ersehen ist, bedurften diese Angaben einer wesentlichen Ergänzung, da weder Substitutionsproducte, noch Salze beschrieben sind. Während unsere Untersuchung im Gange war, entnahmen wir einer Mittheilung der Chemikerzeitung,² dass der Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin die Darstellung eines neuen symmetrischen Chlor-*m*-Phenylendiamins (1-3-5) vom Schmelzpunkte 103° gelungen sei, und dass dieser Körper unter dem Namen »Nerogen *D*« in den Handel gebracht werde, um als Entwickler für Sambesischwarz-*D*-Färbungen Anwendung zu finden. Durch diese Mittheilung angeregt, beschäftigten wir uns mit dem Nerogen *D* und erkannten, dass diesem Producte nicht die im

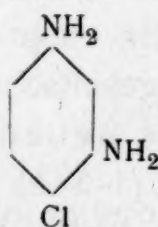
¹ Ann., 197, S. 76.

² Jahrg. XXIII, S. 1085 (30. December 1899).

französischen Patente Nr. 286.888 vom 16. März 1899 angegebene symmetrische Constitution zukomme, sondern dass es mit dem von uns bearbeiteten 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin identisch sei, was auch die krystallographische Untersuchung, die Herr Hofrath Prof. Lang vorzunehmen die Freundlichkeit hatte, bestätigte.

Den Angaben der Fabrik zufolge sollte das neue symmetrische Chlor-*m*-Phenylendiamin durch Reduction des schon von Bader¹ auf anderem Wege erhaltenen und nur kurz beschriebenen 1-3-5-Dinitrochlorbenzols zu erhalten sein, welcher Körper nach jener Mittheilung durch Behandlung von *m*-Dinitrobenzol bei Gegenwart eines Chlorüberträgers mit gasförmigem Chlor und Einhaltung der Temperatur von 95° bis 100° gewonnen werden sollte. Es gelang uns jedoch nicht, diese Angaben zu bestätigen, obwohl wir mehrere Chlorüberträger zur Anwendung brachten. So führten Chlorierungsversuche von tagelanger Dauer mit absolut trockenem Chlor unter Verwendung von Eisendraht, von Eisenpulver und von Aluminiumchlorid als Überträger zu keinem Resultate; es gelang nicht, aus der Reaktionsmasse, die übrigens selbst bei tagelangem Einleiten nur wenig Chlor aufnahm und zum allergrößten Theile unverändertes *m*-Dinitrobenzol enthielt, das gewünschte Chlor-*m*-Dinitrobenzol zu erhalten. Die Arbeit wird nach dieser Richtung fortgesetzt.

Darstellung von 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.



Bei der Darstellung der Base verfahren wir folgendermaßen:

9 g 4-Chlor-(1-3)-Dinitrobenzol wurden in äußerst kleinen Portionen in eine salzsaure Lösung (conc. HCl) von 20 g krystallisiertem Zinnchlorür eingetragen und etwa 2 Minuten

¹ Berl. Ber., XXIV, 1665 ff. (1891).

lang erwärmt, bis ein Öl an der Flüssigkeitsoberfläche erschien. Es wurde hierauf kräftig umgeschüttelt, so lange bis das Öl im Reaktionsgemische verschwunden war. Eine eventuell zu große Temperatursteigerung musste man durch Wasserkühlung vermeiden. Es wurde nach Beendigung der Reduction mit der acht- bis zehnfachen Wassermenge verdünnt, das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt, hierauf das Schwefelzinn durch Filtration entfernt und die Base mit Natronlauge frei gemacht. Durch Schütteln mit Äther wurde das Chlorphenylendiamin aus dem Gemische aufgenommen, der Äther wieder abdestilliert und die zurückbleibende Base aus Chloroform umkrystallisiert. Das so dargestellte 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin krystallisiert in schönen, wohlausgebildeten Krystallen.

Herr Hofrath Prof. Lang hatte die Güte, eine Messung derselben vorzunehmen und theilt uns hierüber Folgendes mit: »An den in das rhombische System gehörenden Krystallen herrschen die Flächen der Zone [001] vor, in welchen die Formen (110) und (100) vorkommen. Die letztere Fläche ist nun entweder sehr stark entwickelt, und dann haben die Krystalle einen plattenförmigen Habitus, oder sie tritt ganz untergeordnet auf, in welchem Falle die Krystalle lange Nadeln bilden, die sich nicht zur Messung eignen. Die plattenförmigen Krystalle, welche noch die Form (110) zeigen, konnten dagegen mit genügender Genauigkeit gemessen werden; ihr Axenverhältnis ist:

$$a : b : c = 1 : 0.7106 : 0.6375.$$

Die Ergebnisse der optischen Untersuchung sprechen ebenfalls für das rhombische System«.

Die Base ist in vollkommen reinem Zustande farblos, hat aber Neigung, sich röthlich zu färben; diese Färbung rührt von der Oxydation her, welche sie an der Luft erleidet. In vollkommen trockenem Zustande hält sich die Substanz lange unverändert. Der Körper ist schwer löslich in kaltem, viel leichter in heißem Wasser, aus welchem er gut krystallisiert. In Alkohol ist das Chlorphenylendiamin sehr leicht löslich, etwas schwerer in Äther, noch schwerer in Benzol. Die schönsten Krystalle der Substanz sind aus heißer Chloroformlösung zu

erhalten. Den Schmelzpunkt der Base fanden wir trotz vielfacher Umkrystallisierung aus verschiedenen Lösungsmitteln bei 91° , während Beilstein und Kurbatow ihn bei 86° angeben. Zum Zwecke der genauen Feststellung des Schmelzpunktes wurde analysiertes 4-Chlor-*m*-Phenylendiaminoxalat mittels Kalilauge zerlegt und der Schmelzpunkt der so freigewordenen Base nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Chloroform bestimmt, und liegt derselbe gleichfalls bei 91° .

Die heiße wässrige Lösung reduciert Silbernitratlösung. Versetzt man die heiße, wässrige, angesäuerte Lösung des 4-Chlor-*m*-Phenylendiamins mit einem Tropfen Eisenchlorid, so erfolgt rasche Oxydation, und die farblose Lösung wird orangeroth, kirschroth, dann dunkelroth. Dieselbe Erscheinung erfolgt bei Zusatz eines Tropfens Kaliumbichromat zur angesäuerten, erwärmten wässrigen Lösung.

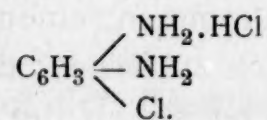
Analyse:

- I. 0.1605 g Substanz ergaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0.2960 g Kohlensäure und 0.0740 g Wasser.
- II. 0.2490 g Substanz ergaben bei der Chlorbestimmung nach Carius 0.2480 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}$	Gefunden
C	50.25	50.28
H	4.91	5.12
Cl	24.91	24.60

Chlorhydrat.



In die ätherische Lösung von 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin wurde trockene Salzsäure eingeleitet. Es fiel ein weißer seidenglänzender Niederschlag, der, mit Alkohol und Äther gut nachgewaschen, im Vacuumexsiccator getrocknet wurde.

Eigenschaften. Das Chlorhydrat bildet weiße feine Nadelchen, die in Wasser leicht löslich sind. Geringer ist die

Löslichkeit in Alkohol. In Äther ist die Substanz unlöslich. Erhitzt man dieselbe, so tritt gegen 205° Zersetzung unter Schwarzfärbung ein. Die wässrige erwärmte Lösung färbt sich bei Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid oder Kaliumbichromat erst orange, dann immer tiefer roth.

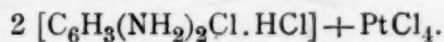
Analyse:

0·1815 g Substanz ergaben nach Carius 0·2930 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$	Gefunden
Cl.....	39·58	39·78

Platindoppelsalz.



Man versetzt die concentrirte wässrige Lösung des salzsauren 4-Chlor-*m*-Phenylendiamins mit concentrirter wässriger Platinchloridlösung. Es fällt nach längerem Reiben mit dem Glasstab das Platindoppelsalz in kleinen, glänzenden, gelb gefärbten Krystallen aus, die abgesaugt und gut mit Alkohol und Alkohol-Äther gewaschen werden.

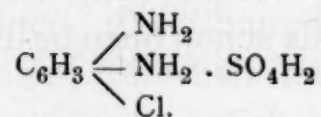
Analyse:

0·3720 g Substanz gaben 0·1051 g Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cl}_8\text{Pt}$	Gefunden
Pt.....	28·08	28·23

Sulfat.



5 g 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin wurden in Äther gelöst und hierauf eine Lösung von 3·5 g concentrirter Schwefelsäure in Äther allmählich zugefügt. Es fiel in weißen Massen das Sulfat aus, das gut mit Äther gewaschen wurde. Aus heißem Wasser ließ sich das Salz in sehr schönen, weißen, manchmal schwach röthlichen Nadeln umkrystallisieren.

Eigenschaften. Schöne farblose Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, viel schwerer in kaltem, in Alkohol sehr schwer löslich. Beim Erhitzen erfolgt gegen 155° Zersetzung, mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat die bereits beschriebene Rothfärbung, welche Reaction allen Salzen des Chlorphénylendiamins zukommt.

Vom Sulfat wurde eine Schwefelbestimmung nach Carius durchgeführt.

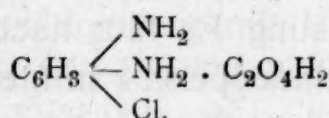
Analyse:

0.1710 g Substanz gaben 0.1635 g Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{ClS}$	Gefunden
S	13.30	13.19

Oxalat.



Man vereinigte die möglichst concentrirten alkoholischen Lösungen von 3 g Chlorphénylendiamin und 2.6 g krystallisirter Oxalsäure. Es fiel das Oxalat in weißen Massen aus, die abfiltrirt, mit Alkohol gut nachgewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Eigenschaften. Weiße, seidenglänzende, feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in warmem. Unlöslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Wasser.

Erhitzt man das Oxalat, so erfolgt gegen 185° Zersetzung. Mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat geben die warmen, wässerigen Lösungen die schon oben beschriebene Rothfärbung.

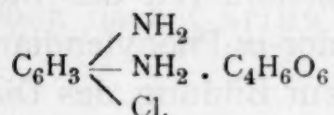
Analyse:

0.3340 g geben nach Carius, im Druckrohr erhitzt, 0.2455 g Silberchlorid.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}$	Gefunden
Cl	15.27	15.16

Tartrat.



Es wurden die möglichst concentrirten Lösungen von 5 g Chlor-Phenylendiamin und 5.4 g Weinsäure in Alkohol vereinigt. Es fiel sofort das Tartrat als weißer voluminöser Niederschlag, der aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurde.

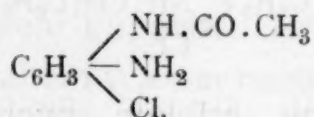
Eigenschaften. Schöne weiße Nadeln, die Neigung zur Röthlichfärbung besitzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol. In Äther und Benzol unlöslich. Mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat in wässriger Lösung erwärmt, erfolgt Rothfärbung.

Analyse:

0.2895 g Substanz gaben, nach Carius im Rohre erhitzt, 0.1401 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cl}$	Gefunden
Cl	12.09	11.94

Monoacetyl-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.

Bei der Acetylierung des Chlorphenylendiamins gelang es uns, ein einheitliches Acetylderivat nur nach der Methode von Hinsberg¹ zu gewinnen. 10 g Chlorphenylendiamin wurden, fein gepulvert, in einem Kölbchen mit etwas Wasser und Natronlauge versetzt und allmählich unter Eiskühlung und Schütteln gegen 16 g Acetanhydrid zugefügt. Zum Schlusse der Einwirkung reagierte das Reaktionsgemisch noch alkalisch. Der abgeschiedene Acetylkörper wurde abfiltriert und mit Wasser gut gewaschen. Hierauf wurde er aus heißem Wasser

¹ Berl. Ber., XXIII, 1890, S. 2962.

unter Zusatz einer kleinen Menge Thierkohle behufs gänzlicher Entfärbung umkrystallisiert. Wie die Analyse ergab, hatten wir das Monoacetyl-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin erhalten, obgleich genügend Anhydrid zur Bildung des Diacetylderivates bei der Darstellung vorhanden war.

Eigenschaften. Sehr schöne, weiße Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und Äther, ebenso in Chloroform, doch daraus in schönen Nadeln zu erhalten. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 170°. Mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat erfolgt in der erwärmten wässrigen Lösung nur nach dem Ansäuern erst Gelb-, dann Rothfärbung.

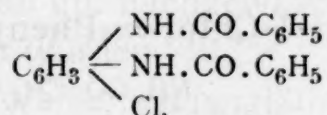
Analyse:

0·2391 g Substanz geben, nach Carius behandelt, 0·1825 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_9N_2OCl$	Gefunden
Cl	19·17	18·86

Dibenzoyl-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.



Die Benzoylierung erfolgte nach der Methode von Schotten-Baumann. 5 g Substanz wurden fein gepulvert, mit Wasser und Natronlauge versetzt und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Hierauf wurde der Benzoylkörper abfiltriert, mit Wasser gut nachgewaschen, mit warmer verdünnter Essigsäure angerieben, um eventuell vorhandenes unverändertes Chlorphenylendiamin zu lösen, abfiltriert, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert.

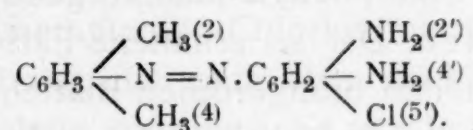
Eigenschaften. Der so erhaltene Benzoylkörper krystallisiert in schönen weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 178°. Er ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

Analyse:

0·2801 g Substanz gaben nach Carius 0·1105 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_2O_2Cl$	Gefunden
Cl	10·09	9·75

As. *m*-Xylol-azo-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.

6 g as. *m*-Xylidin wurden mit circa 40 cm^3 Wasser versetzt und unter Kühlung 10 cm^3 concentrirte Salzsäure zugefügt. Das ausfallende salzsaure *m*-Xylidin gieng bei der nun folgenden Diazotierung mit Natriumnitrit in berechneter Menge wieder in Lösung. Es wurden ungefähr 18 cm^3 einer zehnprocentigen Nitritlösung verbraucht. Das Ende der Diazotierung war in üblicher Weise mit Jodkali-Stärkepapier nachzuweisen.

Es wurden außerdem 2 g Chlorphenylendiamin in verdünnter Salzsäure gelöst, mit krystallisiertem essigsauren Natron versetzt und mit der hergestellten Diazolösung combinirt. Die Reaction war zu Ende, als eine Probe der Chlorphenylendiaminlösung mit einer kleinen Menge Diazolösung am Filterpapier nicht mehr kuppelte. Der gebildete Azofarbstoff wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser nachgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert.

Eigenschaften. Der so erhaltene Farbstoff krystallisiert in schönen rothgelben Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem. Schmelzpunkt 150°.

Analyse:

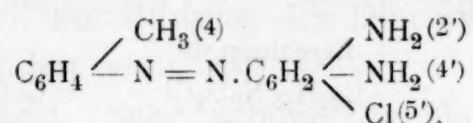
0·3369 g Substanz gaben 0·1764 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_4Cl$	Gefunden
Cl	12·89	12·93

In ganz analoger Weise wurden noch folgende Azokörper erhalten:

***p*-Toluol-azo-4-Chlorphenylendiamin.**



Die Darstellung dieses Körpers erfolgte genau so wie die des vorstehenden, nur wurde statt *m*-Xylidin *p*-Toluidin diazotiert und mit Chlorphenylendiamin gekuppelt.

Eigenschaften. Der so erhaltene Farbstoff krystallisiert aus Alkohol in schönen orangeroten Blättchen vom Schmelzpunkte 172°. Er ist leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

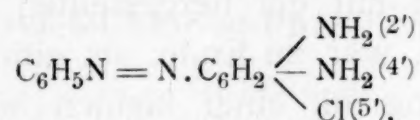
Analyse:

0·4160 g Substanz gaben 0·2252 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{Cl}$	Gefunden
Cl	13·58	13·36

Benzol-azo-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.



Zur Darstellung wurde Diazobenzolchlorid mit Chlorphenylendiamin gekuppelt.

Eigenschaften. Der so erhaltene Körper ist orangeroth, glänzend und in schönen Blättchen aus Alkohol zu erhalten. Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Schmelzpunkt 151°.

Analyse:

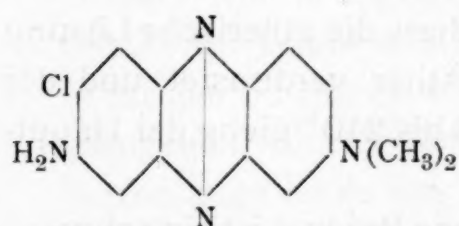
0·3903 g Substanz gaben 0·2241 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

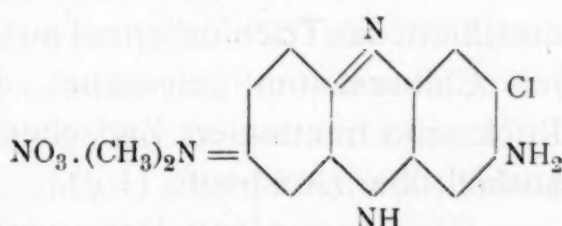
	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{Cl}$	Gefunden
Cl	14·35	14·12

Chinonimidderivate.

Wie zu erwarten war, reagiert das 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin so wie das Phenylendiamin und seine Homologen mit den Nitroverbindungen aromatischer tertiärer Amine unter Bildung von Chinonimid-Farbstoffen, von Eurhodinen. Als Beispiel sei die Einwirkung von *p*-Nitroso-Dimethylanilin auf Chlor-*m*-Phenylendiamin angeführt: 7·1 g 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin wurden in wenig Alkohol gelöst und hierauf wurden 9·3 g *p*-Nitrosodimethylanilin-Chlorhydrat zugefügt. Es erfolgte intensive Blaufärbung, die nach etwa 20 Minuten langem Erhitzen ins Blauviolette umschlug. Es wurde hierauf mit Wasser verdünnt und dann der Alkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbade abgekocht. Durch Aussalzen mit Natriumnitrat schied sich eine schmierige Masse ab, die nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit in wenig heißem Wasser gelöst wurde; nach circa 10 Tagen krystallisierte daraus der Farbstoff, der durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Durch Natronlauge kann man aus Farbstofflösungen die freie Farbbase als braunen Niederschlag fällen, der in Äther mit gelber Farbe löslich ist. Der Bildungsweise nach kommt ihr die nachstehende Formel zu:



Dimethyldiaminochlorphenazin.

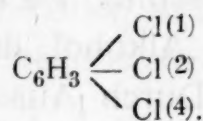
Chinonimidfarbstoff (*p*-Chinonformel).

Der Farbstoff selbst, das salpetersaure Dimethyldiaminochlorphenazin, besitzt folgende Eigenschaften: er ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und ist aus diesen Lösungsmitteln krystallisiert zu erhalten. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Farbstofflösung erfolgt intensive Blaufärbung, die durch Zusatz von Wasser ins Violette übergeht. Ebenso wirkt concentrirte Salzsäure und nachheriges Verdünnen mit Wasser. Diese Farbumschläge beruhen darauf, daß die Farbbase ähnlich wie bei anderen Eurhodinen z. B.

Neutralviolett mit Säuren mehrere Reihen von Salzen bildet, von denen nur die einsäurigen, hier violetten, gegen Wasser beständig sind. Der Farbstoff färbt tannierte und mit Brechweinstein gebeizte Baumwolle schön rothviolett an. Schon $\frac{1}{2}\%$ Ausfärbungen sind verhältnismäßig dunkel.

Wir versuchten nun durch Diazotieren und Behandlung mit Kupferchlorür nach Sandmeyer zum 1-2-4-Trichlorbenzol zu gelangen, das bereits auf anderem Wege hergestellt worden war,¹ und so auf andere Weise die Constitution des Chlorphenylendiamins festzustellen.

Darstellung von Trichlorbenzol.



14 g Chlor-*m*-Phenylendiamin wurden in concentrirter Salzsäure gelöst und circa 10 g frisch bereitetes Kupferchlorür zugegeben. Hierauf wurde mit einer Lösung von Natriumnitrit diazotiert. Die Diazotierung wurde derartig durchgeführt, dass man die Nitritlösung vermittels eines Tropftrichters unterhalb des Flüssigkeitsniveaus einfließen ließ, um Gasabsorption zu erzielen. Auch musste für ausreichende Kühlung gesorgt sein. Das Reactionsproduct wurde mit Wasserdampf überdestilliert, das Trichlorbenzol ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther verdunstet und der Rückstand fractioniert. Zwischen 208 bis 210° gieng der Hauptantheil über (Ausbeute 11 g).

Eigenschaften. Das so erhaltene Product ist ein schwach gelbliches Öl, von pyridinähnlichem Geruche. Schmelzpunkt 16° bis 18°, Siedepunkt 207° bis 208°, bei 213° corr. In der oben angeführten Literatur wird der Schmelzpunkt mit 16°, der Siedepunkt mit 213° corr. angegeben.

Die Analyse zeigte, dass der Körper Trichlorbenzol war.

Analyse:

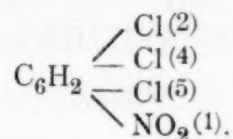
0.2421 g Substanz gaben 0.5715 g Chlorsilber.

¹ Jungfleisch, Ann. de chimie et de phys. [4] 15, 264; Beilstein und Kurbatow, Ann., 192, S. 229.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_3Cl_3$	Gefunden
Cl	58·56	58·33

Darstellung von 1-Nitro-(2-4-5)-Trichlorbenzol.



Zur weiteren Identificierung des erhaltenen Trichlorbenzols wurde durch Nitrieren das schon beschriebene 1-Nitro-(2-4-5)-Trichlorbenzol dargestellt,¹ und verfahren wir folgendermaßen: 5 g Trichlorbenzol wurden in einer Schüttelflasche mit ungefähr 10 cm³ concentrirter Salpetersäure (erhalten aus rauchender Salpetersäure durch Erhitzen bis zur Entfärbung) und mit 20 cm³ Schwefelsäure versetzt und etwa 20 Minuten unter Kühlung gut geschüttelt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde nicht über 30° bis 35° steigen gelassen. Sobald sich ein fester Körper abschied, war die Einwirkung vollendet; es wurde das Nitrierungsgemenge in kaltes Wasser eingetragen, das abgeschiedene Nitroproduct abfiltriert, gut nachgewaschen und endlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das Product war in Ligroin, Äther und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Es zeigte den Schmelzpunkt von 55°. In der Literatur ist für das 1-Nitro-(2-4-5)-Trichlorbenzol der Schmelzpunkt 57° angegeben. Durch Behandlung des Nitrotrichlorbenzols mit Natronlauge ist es uns gelungen, zu einem Phenol zu gelangen, worüber wir demnächst berichten werden.

Im präparativen Theile der vorliegenden Arbeit wurden wir von Herrn J. Pollak unterstützt, dem wir an dieser Stelle bestens danken.

¹ Lesimple, Ann, 137, 123; vergl. Vohl, Zeitschr. für Chemie von Beilstein, Hübner und Fittig, 1867, 122; ferner Beilstein und Kurbatow, Ann., 192, 229 ff.

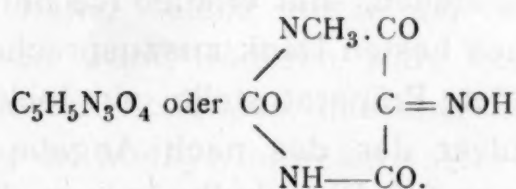
Über Methylviolursäure und Methylidilitursäure

von

Rudolf Andreasch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. März 1900.)

Methylviolursäure oder Methylisonitrosomalonylharnstoff.



Die Methylviolursäure wird analog der Violursäure und der von Techow¹ und mir² beschriebenen Dimethylviolursäure sehr leicht aus Methylalloxan und Hydroxylaminchlorhydrat erhalten. Schwierig ist nur die Beschaffung des Methylalloxans in der nöthigen Menge. Zunächst habe ich dazu Theobromin benützt, welches bekanntlich durch chlorsaures Kalium und Salzsäure in Methylalloxan und Methylharnstoff zerfällt; ersteres lässt sich durch Ausschütteln der Einwirkungsflüssigkeit mit Äther isolieren (vergl. Maly und Andreasch, Monatshefte für Chemie, 3, 221 bis 239). Da aber das Methylalloxan in Äther verhältnismäßig schwer löslich ist, bedarf es oft wiederholter Ausschüttelungen, um den größten Theil zu gewinnen; es ist daher die Methode der Abscheidung nach E. Fischer als Dimethylalloxantin und Oxydieren des letzteren mit Salpetersäure beim Arbeiten im größeren Maßstabe vorzuziehen.

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 27, 3082—3089.

² Monatshefte für Chemie, 16, 25—41.

Die Ausbeute an Methylalloxan ist aber in allen Fällen eine recht geringe, insbesondere auch, weil die Oxydation des Theobromins nicht glatt verläuft und hierbei auch stets die von H. Clemm näher beschriebene Oxy-3,7-Dimethylharnsäure entsteht.¹ Bei dem verhältnismäßig hohen Preise des Theobromins war ich bemüht, das Methylalloxan aus billigerem Ausgangsmateriale herzustellen. Schon E. Fischer hat darauf hingewiesen, dass die im Alloxankerne einfach methylierte Harnsäure ein passendes Ausgangsmaterial für die Darstellung von Methylalloxan abgeben würde.

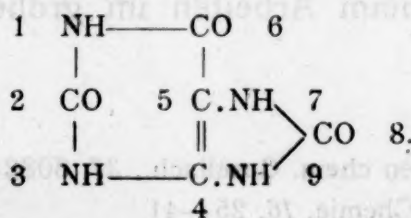
Auf eine Anfrage meinerseits an die Firma von C. F. Boehringer und Söhne in Waldhof bei Mannheim, ob die Methylharnsäure bereits im Handel zu beziehen sei, war die Firma so liebenswürdig, mir eine größere Menge von Methylharnsäure zur Verfügung zu stellen, und erlaube ich mir, dafür auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Das übersendete Präparat stellte ein lockeres, krystallinisches, weißes Pulver dar, das nach Angabe der Firma aus einem Gemenge von 3,9-Dimethylharnsäure, 3,7,9-Trimethylharnsäure, hauptsächlich aber aus 3-Methylharnsäure bestand.²

Für den besagten Zweck kam es hauptsächlich darauf an, eine im Alloxankerne nur einfach methylierte Harnsäure zu verwenden, damit die Präparate nicht etwa mit Dimethylsubstitutionsproducten verunreinigt wären, von denen bei den ziemlich gleichen Löslichkeitsverhältnissen kaum eine erfolgreiche Trennung zu erwarten war. Es wurde deshalb ein Versuch gemacht, der entscheiden sollte, ob das zur Verfügung stehende Product nicht doch vielleicht kleine Mengen einer

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 31, 1450. Diese Oxy-3,7-Dimethylharnsäure wurde auch von mir und Maly beobachtet und für die dem Apocaffeïn homologe Verbindung (»Apotheobromin«, Monatshefte für Chemie, 3, 328) gehalten; näher untersucht wurde sie nicht.

² Der Bezeichnung ist das Fischer'sche Schema zu Grunde gelegt:

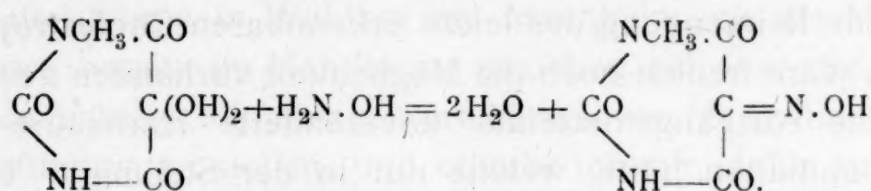


1,3-Dimethyl-, respective Trimethylharnsäure enthielte. Eine solche Säure musste bei kräftiger Oxydation Dimethylparabansäure oder Cholestrophan geben, das bei seiner verhältnismäßig geringen Löslichkeit in kaltem Wasser und seiner charakteristischen Krystallform leicht nachzuweisen war. Es wurden daher 4 g des Methylharnsäurepräparates mit 4.7 g Kaliumbichromat, 7 g concentrirter Schwefelsäure und 70 cm^3 Wasser längere Zeit am Rückflusskühler gekocht; die grüne Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand aus Wasser umkrystallisiert. Es wurde nur Methylparabansäure vom Schmelzpunkte 149° erhalten, ohne jede Beimengung des leicht erkennbaren Cholestrophans.

Es wäre freilich noch die Möglichkeit vorhanden gewesen, dass das Ausgangsmaterial unveränderte Harnsäure oder solche enthalten hätte, welche nur in der Stellung 7 oder 9 methyliert gewesen wäre. Dadurch wäre bei der Oxydation gewöhnliches Alloxan entstanden, das aber in Äther unlöslich ist. Nachdem aber die Methylviolursäure stets dieselben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt aufwies, gleichgiltig, ob sie aus durch Ätherausschüttelung isoliertem Alloxan oder aus solchem dargestellt war, das über dem Umwege über das Alloxantin erhalten wurde, so entfiel auch dieses letzte Bedenken, und es wurde im folgenden stets der zuletzt angedeutete Weg zur Isolierung des Methylalloxans gewählt.

Die Methylharnsäure wurde in Mengen von je 5 g mit 22 cm^3 Salzsäure von 1.06 Dichte in mehrere Bechergläser vertheilt, diese in ein auf 45° erwärmtes Wasserbad gesetzt und nun in kleinen Partien im Laufe von etwa 1½ Stunden je 1.1 g feingepulvertes Kaliumchlorat unter häufigen Umschütteln eingetragen. Nach beendeter Oxydation, die sich durch vollkommene Lösung der Säure anzeigte, wurden die Flüssigkeiten vereinigt, die chlorigen Producte durch einen durchgesaugten Luftstrom entfernt, das Methylalloxan durch Schwefelwasserstoff reducirt und das gebildete Dimethylalloxantin aus warmem Wasser umkrystallisiert. Das Alloxantin wurde dann mit wenig Salpetersäure zu einem dicken Brei angerührt, und die festwerdende Masse zur Entfernung des Säureüberschusses über Natronkalk und Schwefelsäure in den Vacuumexsiccator

gestellt. Das Alloxan wird ohne weitere Reinigung mit der etwa $1\frac{1}{2}$ Moleculen entsprechenden Menge Hydroxylaminchlorhydrat auf nicht kochendem Wasserbade in ziemlich concentrirter Lösung erwärmt. Bald beginnt die Abscheidung der Methylviolursäure; man lässt nun erkalten und saugt nach längerem Stehen ab. Die Mutterlaugen geben gewöhnlich bei weiterem Einengen noch kleine Mengen des neuen Körpers. Immerhin ließ auch jetzt die Ausbeute noch zu wünschen übrig, da aus je 30 g Methylharnsäure gewöhnlich nur 5 bis 6 g des gewünschten Productes erhalten wurden. Die Bildung der Säure erfolgt nach dem Schema:



Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser ist das Product vollkommen rein. Es bildet darnach feine Nadeln, welche zu Krusten oder warzigen Körnern zusammengelagert sind; die Farbe ist weiß, mit einem schwachen Stich ins Gelbe, etwa wie Bromsilber. Die Methylviolursäure löst sich in kaltem Alkohol, noch leichter in heißem, ebenso in Aceton; Äther löst nur wenig davon auf. Die wässerigen Lösungen haben in dickerer Schichte eine schwach violette Färbung, und werden beim Erwärmen merklich intensiver gefärbt, entsprechend der mit der Wärme zunehmenden Ionisation. Die lufttrockene Säure verliert beim Erhitzen auf 90° 1 Molecül Wasser, wie folgende Zahlen ausweisen:

- I. 0.324 g Substanz verloren 0.0303 g Wasser.
 II. 0.211 g Substanz verloren 0.0203 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}^1$	Gefunden	
		I.	II.
H_2O	9.52	9.35	9.62

¹ Bei der Berechnung der Procentzahlen der in der vorliegenden Notiz beschriebenen Verbindungen sind die neuen von der Atomgewichts-Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft für das Jahr 1900 aufgestellten Atomgewichte zugrunde gelegt.

Die Analyse der wasserfreien Substanz ergab:

- I. 0.2937 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.3758 g Kohlendioxyd und 0.0812 g Wasser, entsprechend 0.1025 g Kohlenstoff und 0.0091 g Wasserstoff.
- II. 0.186 g Substanz gaben 39.9 cm³ Stickstoff bei 18° und 750 mm Barometerdruck, entsprechend 0.0456 g Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C	60.00	35.05	34.90	—
H ₅	5.05	2.95	3.10	—
N ₃	42.12	24.61	—	24.51
O ₄	64.00	37.39	—	—
Mol. =	171.17	100.00		

Es wurde übrigens auch versucht, aus der Oxydationsflüssigkeit der Methylharnsäure, welche ja Methylalloxan neben überschüssiger Salzsäure und Chlorkalium enthält, die Violursäure direct durch Hydroxylaminchlorhydrat darzustellen, aber leider ohne Erfolg, respective ohne bessere Ausbeute, die im Gegentheile meist viel geringer war als nach obigem Verfahren. Auch ein theilweises Neutralisieren der vorhandenen großen Salzsäuremenge änderte daran nichts.

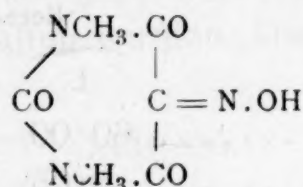
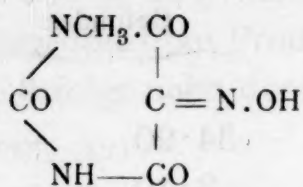
Salze der Methylviolursäure.

Nach den interessanten Ausführungen von A. Hantzsch: »Zur Constitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen«¹ und den sich anschließenden Untersuchungen von J. Guinchard: »Über die farbigen Salze aus Violursäure und anderen ringförmigen Oximidoketonen«² kommt die Formel eines Isonitrosomalonylharnstoffes nur der festen, farblosen Violursäure zu, welche eigentlich als Pseudosäure zu bezeichnen ist. Die violetten Lösungen der Säure enthalten mindestens

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 32, 575 bis 600.

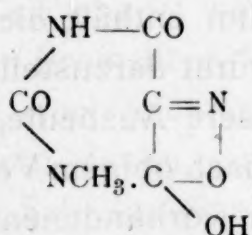
² Ibid., 32, 1723 bis 1741.

theilweise die echte Violursäure, welcher die farbigen Ionen zukommen. Bei der großen Ähnlichkeit der Methyl- und der Dimethylviolursäure mit der nicht substituierten Säure wird man nicht fehl gehen, wenn man für diese Säuren die gleichen Beziehungen annimmt; der stricte Beweis dafür ist freilich erst durch die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens der Säurelösungen zu erbringen. Die bisher gebrauchten Formeln kommen also nur den festen, nicht dissociierten Körpern zu:



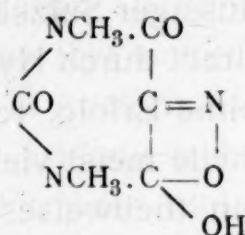
Feste Methylpseudoviolursäure. Feste Dimethylpseudoviolursäure.

In wässriger Lösung tritt bereits Umlagerung und Ionisierung ein, und zwar zunehmend mit der Temperatur, wie sich aus der Intensitätsänderung der Färbung der betreffenden Lösungen ergibt, etwa in folgender Art:



Methylviolursäure.

und



Dimethylviolursäure.

Von diesen echten Violursäuren leiten sich auch die farbigen Salze ab.

Beide Säuren geben auch mit reinstem alkalifreiem Wasser merkbar violette Lösungen. Eine Lösung von $v = 32$, also einem Grammolekel in 32 l Wasser entsprechend, war in beiden Fällen von fast demselben Farbentone wie eine entsprechende Lösung der gewöhnlichen Violursäure.¹

¹ Für die Darstellung der Violursäure empfiehlt Guinhard (l. c. S. 1739), statt des umständlichen Verfahrens von Ceresole Alloxan mit Hydroxylamin in wässriger Lösung auf dem Wasserbade zu erwärmen. Ich möchte dem noch beifügen, dass man auch die immerhin mühsame Isolierung der Alloxans umgehen kann. Man oxydiert Harnsäure (5 g in 22 cm³ Salzsäure von 1.06

Noch möchte ich einen Punkt hervorheben, der die weitgehenden Analogien der Violursäuren mit den farblosen Oximidoketonen und Nitrolsäuren zeigt, das ist die Existenz gelber saurer Alkalisalze bei der Dimethylviolursäure, während es allerdings nicht gelang, bei der Methylviolursäure oder der nicht substituierten Säure analoge Verbindungen herzustellen. Diese sauren Salze, z. B. der Zusammensetzung $C_6H_6KN_3O_4 + C_6H_7N_3O_4$ entstehen leicht beim Zusammenbringen der der Zusammensetzung entsprechenden Mengen von Dimethylviolursäure und Ätzkali oder noch besser von Kaliumacetat. Guinchard hat analoge Salze von Methyl-, respective Phenylloximidooxazon erhalten. Neutralisiert man dagegen Violursäure oder Methylviolursäure zur Hälfte mit Kalilauge oder bringt man die Säuren mit der berechneten Menge von Kalium- oder Natriumacetat zusammen, so erhält man beim Einengen der violetten Lösungen stets nur die violetten oder blauen, neutralen Salze, denen unverbundene Säure beigemischt ist. Saure Salze waren also auf diesem Wege nicht erhältlich, möglicherweise bilden sie sich bei Ausschluss von Wasser in alkoholischer Lösung durch die entsprechenden Alkoholate, wie dieses Verfahren von Guinchard bei den Oximidooxazonen angewendet wurde. Versuche wurden darüber nicht angestellt. Ich glaube aber, dass die Nachbarschaft der nicht ersetzten Imidgruppe und der damit geänderte Charakter der Verbindung der Bildung saurer Salze hinderlich ist.

Die Methylviolursäure ist eine ziemlich starke Säure, die Carbonate und Acetate zerlegt; die Lösungen der Salze sind tiefveilchenfarben gefärbt; in fester Form sind sie mit wenigen Ausnahmen (z. B. Silbersalz) violett oder prächtig roth gefärbt. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter heftigem Aufschäumen und Entwicklung purpurrother Dämpfe.

spec. Gew. vertheilt) bei 45° mit chlorsaurem Kalium (1.2 g) genau in der Weise, wie dies oben bei der Methylharnsäure beschrieben wurde, versetzt dann die von überschüssigem Chlor befreite Lösung direct mit etwa $1\frac{1}{2}$ Moleculargewicht Hydroxylaminchlorhydrat und erwärmt am nicht kochenden Wasserbade. Ausbeute an Rohproduct 4.35 g, was ungefähr 84% der Theorie entspricht.

Kaliumsalz, $C_5H_4KN_3O_4$.

Dasselbe wurde durch Neutralisation der freien Säure mit Kalilauge, Einengen der Flüssigkeit und Fällung mit Alkohol in Gestalt pfirsichblüthrother Nadelchen erhalten, die nach dem Trocknen licht himmelblau werden. Das exsiccatorrockene Salz verliert bei 90° nichts an Gewicht.

0.325 g Substanz gaben nach dem Abrauchen mit verdünnter Schwefelsäure 0.1336 g Kaliumsulfat, entsprechend 0.060 g Kalium.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
K	18.70	18.46

Natriumsalz, $C_5H_4NaN_3O_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$.

Wird leicht aus der freien Säure durch Ätznatron oder Natriumacetat erhalten. Die tief violettrothe Lösung scheidet nach dem Einengen in der Kälte rothbraune Krystalldrusen ab.

0.239 g Substanz verloren bei 90° 0.039 g Wasser und gaben beim Abrauchen 0.0798 g Natriumsulfat, entsprechend 0.02587 g Natrium.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	12.27	12.55
Na	10.46	10.82

Die Lösungen der Alkalisalze geben mit Silbernitrat einen schmutzig grüngrauen Niederschlag, desgleichen mit Kupfersalzen einen olivengrünen; mit Eisenoxysalzen geben sie, wie übrigens auch die freie Säure, eine intensiv indigblaue Lösung. Filtrierpapiere, welche mit der Lösung der Säure oder ihrer Salze in Berührung kamen, zeigten beim Trocknen immer die Blaufärbung infolge des Eisengehaltes.

Ammoniumsalz, $C_5H_4(NH_4)N_3O_4$.

Dasselbe wird durch Auflösen der Säure in Ammoniakflüssigkeit und Verdampfen in Gestalt rothvioletter Krusten erhalten.

0·234 g der bei 90° getrockneten Substanz neutralisierten, nach Kjeldahl verbrannt, 10 cm³ Halbnormalsäure, entsprechend 0·0702 g Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	29·83	30·00

Calciumsalz, (C₅H₄N₃O₄)₂Ca.

Man kann dasselbe durch Kochen der freien Säure mit Calciumcarbonat erhalten, doch bedarf man dazu ziemlich großer Wassermengen, da das Salz selbst in kochendem Wasser nicht leicht löslich ist. Besser wird es durch Mischen von methylviolursäurem Natrium mit Chlorcalcium und eventuellem Einengen der Lösung in Gestalt eines unscheinbaren braun-violetten Pulvers erhalten.

0·317 g der bei 90° getrockneten Substanz wurden in Salzsäure gelöst, mit oxalsaurem Ammon und Ammoniak gefällt etc. und gaben 0·0816 g kohlensauren Kalk, entsprechend 0·03264 g Calcium.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Ca	10·52	10·30

Baryumsalz, (C₅H₄N₃O₄)₂Ba.

Dasselbe, aus der Säure und Baryumcarbonat dargestellt, bildete nach dem Einengen und Erkaltenlassen des Filtrates prächtig carmoisinrothe, kleine Prismen. Das lufttrockene Salz ist krystallwasserfrei und verliert bei 120° nichts an Gewicht.

- I. 0·2784 g Substanz gaben, in Salzsäure gelöst, nach dem Fällen mit Schwefelsäure 0·1361 g Baryumsulfat, entsprechend 0·0801 g Baryum.
- II. 0·3218 g Substanz gaben, in gleicher Weise behandelt, 0·1563 g Baryumsulfat, entsprechend 0·09198 g Baryum.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ba	28·76	28·77	28·58

Bleisalz, $(C_5H_4N_3O_4)_2Pb + 3H_2O$.

Aus der tiefvioletten Lösung, welche durch Kochen der Säure mit Bleicarbonat entsteht, setzen sich beim Erkalten aus dünnen Nadeln bestehende Krusten von prächtig pfirsichblüth-rother Farbe ab; abfiltrirt erhält man eine Krystallmasse von der Farbe des Lithiumglimmers. Beim Erhitzen auf über 100° verliert das Salz an Gewicht, annähernd einem Krystallwasser-gehalte von 3 Molecülen entsprechend; dabei färbt es sich schmutzigroth. Leider fehlte es mir an Materiale, um die Analyse wiederholen zu können, so dass die Angabe über den Krystall-wassergehalt nicht ganz verlässlich ist.

0·2022 g Substanz verloren 0·0194 g Wasser und gaben beim Fällen mit Schwefelsäure 0·1006 g Bleisulfat, entsprechend 0·0687 g Blei.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	9·00	9·59
Pb	34·41	33·98

Cadmiumsalz, $(C_5H_4N_3O_4)_2Cd + 6H_2O$.

Das Salz bildet prächtig scharlachrothe Krystalle; zur Analyse wurde es im Exsiccator getrocknet.

0·1499 g Substanz verloren bei 90° 0·0275 g Wasser und gaben nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff 0·0386 g Schwefelcadmium, entsprechend 0·030 g Cadmium.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	18·56	18·35
Cd	20·04	20·01

Kupfersalz, $(C_5H_4N_3O_4)_2Cu + 3H_2O$.

Beim Kochen der Methylviolursäure mit Kupfercarbonat färbt sich die Flüssigkeit olivengrün; das Filtrat gibt beim Einengen schmutziggrüne krystallinische Krusten. Im Trockenschranke färbt sich das Salz unter Wasserabgabe violettbraun.

0·201 g Substanz verloren 0·024 g Wasser und gaben beim Abbrauchen mit Salpetersäure 0·036 g Kupferoxyd, entsprechend 0·0287 g Kupfer.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O.....	11·80	11·94
Cu.....	13·89	14·27

Zinksalz, (C₅H₄N₃O₄)₂Zn + H₂O.

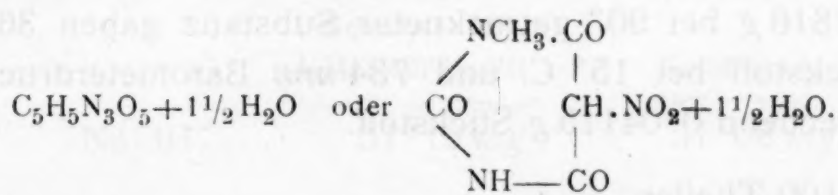
Aus Zinkoxyd und Methylviolursäure bereitet; die violette Lösung gibt nach dem Einengen im Exsiccator hellcarminrothe Krystallkörner, die auch in kaltem Wasser ziemlich löslich sind. Zur Analyse wurde die Substanz in Salzsäure gelöst, das Zink durch Natriumcarbonat gefällt und als Zinkoxyd gewogen.

0·2922 g Substanz verloren 0·013 g Wasser und gaben 0·0564 g Zinkoxyd, entsprechend 0·0453 g Zink.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O.....	4·25	4·45
Zn.....	15·43	15·50

Methyldilitursäure oder Methylnitromalonylharnstoff.



Die Methyldilitursäure wird sehr leicht durch Oxydation der Methylviolursäure mittels concentrirter Salpetersäure erhalten. Man rührt zu diesem Zwecke die feingeriebene Violursäure in Mengen von je 5 g in einer Reibschale mit concentrirter farbloser Salpetersäure zu einem dicken Brei an; unter starker Entwicklung nitroser Dämpfe tritt alsbald Einwirkung ein. Sobald die Haupteinwirkung vorüber ist und die Masse erstarrt, stellt man über Schwefelsäure und Natronkalk

und lässt den Säureüberschuss verdunsten. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, worin sich die Säure mit intensiv gelber Farbe auflöst, erhält man sie in Gestalt feiner Nadelchen, die zu pinselförmigen Gebilden zusammengelagert sind.

Die trockene Säure ist dagegen vollkommen weiß. Einmal wurden bei langsamem Verdunsten größere tafelförmige Krystalle erhalten, die schon beim Liegen an der Luft verwitterten, trübe wurden und zerfielen. Es scheint, als ob die Säure je nach den Bedingungen mit verschiedenem Wassergehalte krystallisieren würde.

Bis zur Gewichtsconstanz bei 60 bis 80° getrocknet, entsprach der Verlust $1\frac{1}{2}$ Moleculen Wasser, wie folgende Zahlen ausweisen.

0·2744 g lufttrockener Substanz verloren 0·035 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O.....	12·62	12·76

Die getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Werte:

- I. 0·3078 g Substanz lieferten, im Bajonnettrohr mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt, 0·360 g Kohlendioxyd und 0·079 g Wasser, entsprechend 0·0989 g Kohlenstoff und 0·00886 g Wasserstoff.
- II. 0·1816 g bei 90° getrockneter Substanz gaben 36·3 cm³ Stickstoff bei 15° C. und 734 mm Barometerdruck, entsprechend 0·04115 g Stickstoff.

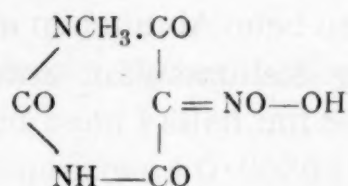
In 100 Theilen:

	Berechnet für C ₅ H ₅ N ₃ O ₅		Gefunden	
			I. —	II.
C ₅	60·00	32·06	32·13	—
H ₅	5·05	2·70	2·88	—
N ₃	42·12	22·50	—	22·66
O ₅	80·00	42·74	—	—
Mol. =	187·17	100·00		

Löst man die Säure in heißem Wasser und kühlt rasch ab, so fällt sie als krystallinischer Niederschlag aus, der unter dem Mikroskope aus dicken, zugespitzten Prismen besteht. Die Säure löst sich auch in Alkohol und Aceton, besonders in der Wärme, weniger ist sie in Äther löslich. Im Capillarröhrchen erhitzt, schmilzt die wasserfreie Säure unter starker Zersetzung bei 143° . Beim Zerreiben wird die Säure stark elektrisch.

Salze der Methyldilitursäure.

Die gelben Lösungen der Methyldilitursäure haben etwa die Färbung verdünnterer Pikrinsäurelösungen und reagieren stark sauer; die Säure zerlegte Carbonate schon in der Kälte. Auch hier leiten sich die Salze nicht von der wirklichen Nitrosäure, sondern von der damit isomeren Isonitrosäure:



ab, der auch die wässrige Säurelösung entspricht.¹

Zunächst wurde die Basicität der Säure durch Titration derselben mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge unter Zuhilfenahme von Phenolphthalein als Indicator festzustellen gesucht.

0.2388 g wasserfreier Säure verbrauchten bis zur Rothfärbung 12.75 cm^3 $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge.

	Berechnet für 1 Molecül NaOH	Gefunden
NaOH....	51.19 mg	51.08 mg.

Die Säure bildet daher mit 1 Äquivalente Base neutral-reagierende Salze, doch scheinen auch basische Salze mit 2 Äquivalenten zu existieren. Die Salze entstehen leicht durch Zusammenbringen der Säure mit den Hydroxyden oder Carbonaten der Metalle. Ihre Lösungen sind meist lebhaft gelb gefärbt,

¹ Hantzsch, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 32, 575 und 607, ferner A. F. Hollemann, Rec. d. trav. chim. de Pays-Bas, 16, 162; chem. Centralblatt, 1897, 2, 266.

wie die der freien Säure. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter schwacher Verpuffung.

Kaliumsalz, $C_5H_4KN_3O_5$.

Dieses Salz ist in kaltem Wasser ungemein schwer löslich und entsteht selbst beim Zusammenbringen der freien Methyl-dilitursäure mit Kaliumsalzen, ja selbst mit Chlorkalium in Gestalt eines schweren weißen Niederschlages, der ähnlich wie Baryumsulfat an den Gefäßwänden sich hinaufzieht, aber sich leicht abfiltrieren lässt. Es wird selbst beim Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure nur theilweise zersetzt. In heißem Wasser löst es sich auch ziemlich schwer mit gelblicher Farbe und kann daraus ohne Zersetzung umkrystallisiert werden. Das exsiccatorrockene Salz verliert bei 110° nichts an Gewicht.

0·238 g Substanz gaben beim Abrauchen mit verdünnter Schwefelsäure 0·0927 g Kaliumsulfat, entsprechend 0·04164 g Kalium.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
K	17·38	17·50

Natriumsalz, $C_5H_4NaN_3O_5 + H_2O$.

Wurde durch Eindampfen der mit Ätznatron neutralisierten Säurelösung in Gestalt sehr feiner weißer Nadelchen erhalten, die sich beim Erhitzen unter Wasserverlust gelb färben.

0·2062 g Substanz verloren bei 90° 0·0165 g Wasser und gaben 0·0636 g Natriumsulfat, entsprechend 0·02062 g Natrium.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	7·93	8·00
Na	10·12	10·00

Ammoniumsalz, $C_5H_4(NH_4)N_3O_5$.

Während das Ammoniumsalz der Dimethyldilitursäure durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist, besitzt

hier das Ammoniumsalz viel größere Löslichkeit und wird beim Eindampfen der Lösung in feinen, lebhaft glänzenden Nadelchen erhalten.

0.1995 g des bei 90° getrockneten Salzes gaben beim Verbrennen 48.8 cm³ Stickstoff bei 23.5° und 752.3 mm Druck, entsprechend 54.56 mg Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	27.50	27.35

Baryumsalz, $(C_5H_4N_3O_5)_2Ba + H_2O$.

Das Salz wurde durch Kochen der freien Säure mit Baryumcarbonat hergestellt; es bildete kleine gelblichweiße Krystallblättchen.

0.261 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 90° 0.010 g Wasser und gaben beim Füllen mit Schwefelsäure 0.115 g Baryumsulfat, entsprechend 0.06768 g Baryum.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	3.42	3.83
Ba	26.04	25.93

Strontiumsalz, $(C_5H_4N_3O_5)_2Sr + 3H_2O$.

Kocht man die Säure mit Strontiumcarbonat und filtriert heiß, so erstarrt das Filtrat zu kugeligen Rosetten, welche aus feinsten Nadeln zusammengesetzt sind. Lufttrocken ist das Salz rein weiß;¹ beim Trocknen im Trockenschranke verliert es Krystallwasser und färbt sich gelb.

0.2832 g Substanz verloren bei 100° 0.0294 g Wasser und gaben 0.1006 g Strontiumsulfat, entsprechend 0.048 g Strontium.

¹ Das dimethyldilitursäure Strontium wurde von mir seinerzeit in lichtblauen Krystallen erhalten; bei wiederholter Darstellung erhielt ich aber nur Präparate von lichtgrünlicher Farbe. Es muss deshalb mein damaliges Präparat in irgend einer Weise verunreinigt gewesen sein (Eisen, Dimethylviolursäure?).

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O.....	10·52	10·38
Sr	17·04	16·95

Bleisalz, $C_5H_4N_3O_5 \cdot Pb \cdot OH + 2\frac{1}{2} H_2O$ (?).

Durch Fällung einer warmen Lösung der freien Säure mit einer ebenfalls heißen Lösung von essigsaurem Blei wurde ein pulverförmiger weißer Niederschlag erhalten, während beim Erkalten sich noch Krystallwarzen ausschieden. Die gefundenen Zahlen stimmen zu der obigen Formel eines basischen Salzes. Leider fehlte mir zu einer Wiederholung des Versuches das Materiale.

0·3176 g Substanz verloren bei 100° 0·0318 g Wasser und gaben 0·2123 g Bleisulfat, entsprechend 0·145 g Blei.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O.....	9·90	10·01
Pb	45·46	45·65

Cadmiumsalz, $(C_5H_4N_3O_5)_2 Cd + 2H_2O$.

Aus dem Carbonate und der Säure bereitet, bildet es beim Stehenlassen der Lösung über Schwefelsäure kugelförmige, aus feinen Nadeln bestehende Krystalldrusen von lichtgelber Farbe.

0·2608 g Substanz verloren bei 90° 0·0183 g Wasser und gaben nach dem Fällern mit Schwefelwasserstoff 0·717 g Schwefelcadmium, entsprechend 0·0558 g Cadmium.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O.....	6·92	7·02
Cd	21·58	21·39

Die zweifach methylierte Dilitursäure oder Nitrobarbitursäure zerfällt, wie ich nachgewiesen habe,¹ bei gemäßigter Einwirkung der Basen unter Wasseraufnahme in Kohlendioxyd und Dimethylnitromalonamid, das selbst den Charakter einer Säure besitzt. Es war nun wünschenswert, zu untersuchen, ob auch die Monomethylnitrobarbitursäure sich in ähnlicher Weise verhalten würde, d. h. ob aus ihr ein Monomethylnitromalonamid entstünde. Nach den vorliegenden Erfahrungen war dies allerdings wenig wahrscheinlich, da einerseits wohl Caffein und Tetramethylharnsäure, nicht aber Theobromin eine Aufspaltung des Alloxanringes bei der Alkalieinwirkung ergeben.² Die schon früher ausgesprochene Vermuthung, dass sich ein Methylnitromalonamid nicht bilden dürfte, hat sich in der That bestätigt; die Methylidilitursäure ist Basen gegenüber von großer Beständigkeit und verändert sich selbst bei halbstündigem Kochen mit Barytwasser nicht oder doch nur in geringem Grade. Mehrere Gramme der Verbindung wurden mit der etwas mehr als zwei Molecülen entsprechenden Menge Barythydrat, letzteres in heißem Wasser gelöst, versetzt. Dadurch fiel sofort ein gelblichweißer Niederschlag aus, jedenfalls ein basisches Salz der Säure. Nach halbstündigem Kochen, wobei schwacher Methylamingeruch auftrat, wurde der Niederschlag abgesaugt, das Filtrat durch Kohlendioxyd vom Barytüberschusse befreit und die Lösung eingeeengt. Es hinterblieben nur wenige Tropfen eines Syrups, die nicht weiter untersucht wurden.

Es musste sich also das eventuelle Zersetzungsproduct im Barytniederschlage befinden. Derselbe wurde deshalb mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei nur geringe Kohlensäureentwicklung eintrat, ein Beweis, dass sich diese nur in untergeordneter Weise gebildet hatte. Das stark gelb gefärbte Filtrat ergab beim Einengen unveränderte Methylidilitursäure.

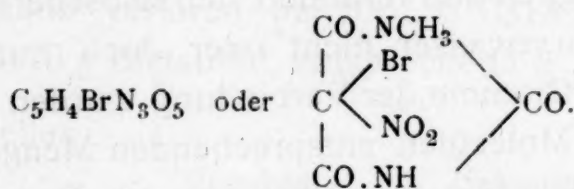
¹ Monatshefte für Chemie, 16, 651.

² Wie ich schon in der letzten Abhandlung (Monatshefte für Chemie, 16, 663) hingewiesen habe, zeigen die Cyanurverbindungen ein analoges Verhalten; durch die interessanten Untersuchungen von Fischer und O. Diels (Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 31, 3273 und 32, 691) ist die große Ähnlichkeit der Cyanurverbindungen mit der Puringruppe in noch viel weitgehender Weise bestätigt worden.

Dieselbe ist also mit Ausnahme eines kleinen Antheiles, der weiter zerfiel, nicht verändert worden und konnte in einer Menge von über 90% des in den Versuch gezogenen Materiales zurückgewonnen werden. Dimethyldilitursäure wird unter denselben Umständen schon nach zehn Minuten langem Kochen vollständig in Kohlensäure und Dimethylnitromalonamid, das als Barytsalz in Lösung bleibt, während erstere als Baryumcarbonat ausfällt, zerlegt.

Ebenso resultatlos verlief die Einwirkung von Ätzkali oder Ätznatron, durch welche Dimethyldilitursäure schon nach kurzem Stehen die besagte Zerlegung erleidet; auch hier wurde nach zehntägiger Einwirkung fast die ganze Säure zurückgehalten.

Methylbromdilitursäure.



Da in der Dimethylnitrobarbitursäure das letzte Wasserstoffatom des Malonsäurerestes sehr leicht durch Brom oder Chlor substituiert wird, war ein analoger Verlauf des Processes auch hier zu erwarten. Man löst die Methylidilitursäure in warmem Wasser auf und tropft Bromwasser zu, dessen dunklere Farbe sofort verschwindet; sobald überschüssiges Brom bemerkbar ist, was dann eintritt, wenn ein Molecül Brom auf ein Molecül Säure verbraucht worden ist, beginnt die Abscheidung eines schweren weißen Krystallpulvers, das unter dem Mikroskope vierseitige Prismen darstellt, die oft kreuzweise gelagert sind. Nach dem Absaugen und dem Trocknen über Natronkalk und Schwefelsäure ist der neue Körper analysenrein. Aus warmem Wasser lässt sich der Körper anscheinend nur unter theilweiser Zersetzung umkrystallisieren; ziemlich löslich ist die Substanz in Alkohol, Äther und Aceton. Die Methylbromdilitursäure schmilzt bei 138 bis 139° unter starker Gasentwicklung und Zersetzung. Auf Lackmuspapier, mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, reagiert die Substanz stark sauer.

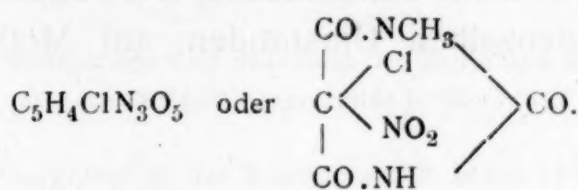
0·260 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk etc.

0·1853 g Bromsilber, entsprechend 0·07885 g Brom.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_4BrN_3O_5$	Gefunden
Br.....	30·05	30·33

Methylehlordilitursäure.



Fügt man Chlorwasser zu einer concentrirten wässerigen Lösung der Methyliditursäure, so verschwindet die gelbe Farbe nach und nach, die Lösung trübt sich, aber das entstandene Product lässt sich schwierig isolieren. Besser leitet man das Chlor direct in die Säurelösung unter Umschütteln ein, wobei eine krystallinische Abscheidung erfolgt. Sobald die gelbe Farbe der Dilitursäure verschwunden ist, unterbricht man den Chlorstrom und schüttelt die Flüssigkeit sammt der Abscheidung sofort mit Äther aus. Die abgehobene Ätherlösung wird bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, wodurch das gesuchte Product theils in tafelförmigen Krystallen, theils als amorpher Firnis zurückbleibt, der alsbald von selbst in radial ausstrahlenden Nadeln krystallisiert.

Man rührt mit etwas kaltem Wasser an, saugt rasch ab und bringt die Substanz über Natronkalk in den Vacuum-exsiccator. Einmal trocken, ist die Substanz haltbar, nur in Berührung mit Wasser wird sie bald in leichter lösliche, zum Theile sehr gut krystallisierende Producte verwandelt, die aber nicht weiter untersucht wurden. Die neue Säure ist auch in Weingeist und Aceton, weniger in Chloroform löslich; beim Kochen mit Wasser spaltet sich sofort Salzsäure ab. Methylchlornitrobarbitursäure schmilzt bei 121°.

0·3364 g Substanz wurden nach dem Glühen mit Ätzkalk etc. mit $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung gefällt und der Überschuss mit

Rhodankalium nach Volhard zurücktitriert; verbraucht wurden 15.2 cm^3 $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung, entsprechend 0.05396 g Chlor.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_4\text{ClN}_3\text{O}_5$	Gefunden
Cl	16.00	16.04

Jodlösung, sowohl alkoholische, wie Jodjodkaliumlösung, wirken unter denselben Umständen auf Methyliditursäure nicht ein.

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dimethylpropandiol

von

Alois Fischer und Berthold Winter.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1900.)

Vor einigen Jahren stellten Apel und Tollens durch Condensation mittels Kalk aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd ein Product her, welchem sie die Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ zuschrieben und dem sie den Namen Pentaglycol gaben. Zur selben Zeit condensierte Just¹ unter dem Einflusse von alkoholischem Kali dieselben Aldehyde, zwei Molecüle Isobutyryl- und ein Molecül Formaldehyd, und erhielt ein Condensationsproduct, das sich mit dem von Apel und Tollens hergestellten Pentaglycol identisch erwies.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben stellten wir nun Versuche an über den Einfluss von Schwefelsäure in verschiedenen Concentrationen auf das genannte Glycol und unternahmen es, die hiebei entstehenden Körper zu untersuchen.

Das Pentaglycol $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \rangle \text{C} \langle \begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$ wurde nach den An-

gaben Just's in Form von farblosen Krystallen erhalten, welche, aus Benzol umkrystallisiert, in prachtvollen Nadeln ausfielen.

Auf dieses Glycol (20 g) ließen wir 20procentige Schwefelsäure (120 g Wasser und 30 g Schwefelsäure) einwirken. Da in der Kälte keine Reaction eintrat, wurde unter Rückfluss vier Stunden lang gekocht. Bei der hierauf vorgenommenen

¹ Monatshefte für Chemie, Just 1896.

Wasserdampfdestillation wurde das übergehende Öl von dem schwereren Wasser mittels einer Bürette sofort getrennt. Wir erhielten auf diese Weise einige Tropfen eines hellgelben Öles, aber in so geringer Ausbeute, dass an eine Verwertung dieser Darstellungsweise für die weiteren Untersuchungen nicht zu denken war.

Versuche im Einschmelzrohr.

Zur Erzielung einer besseren Ausbeute wurden 40 g Glycol mit 20procentiger Schwefelsäure (im gleichen Verhältnisse wie früher) in Einschmelzröhren eingeschlossen und im Kanonenofen erhitzt. Da wir für die Dauer der Einwirkung und für die Höhe der Temperatur, welche der Bildung der zu erwartenden Producte besonders günstig sind, keine Anhaltspunkte hatten, so waren die Versuchsbedingungen anfangs ganz willkürlich gewählt.

Zunächst wurden die Röhren durch acht Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich eine beträchtliche Menge eines dunkel gefärbten Öles ab, das aber nicht der Gesamtmenge des verwendeten Glycols entsprach. Wir setzten daher das Erhitzen bei auf 180° gesteigerter Temperatur weitere zehn Stunden fort; nach dem Erkalten wurde eine beträchtliche Zunahme der Ölschichte bemerkt. Da aber die Trübung noch immer nicht vollständig geschwunden war, wurde das Erhitzen auf weitere zehn Stunden ausgedehnt. Abermals konnte eine Zunahme des Öles constatiert werden, das sich nunmehr sofort von der untenstehenden klar gewordenen Flüssigkeit abhob.

Die Röhren zeigten beim Öffnen keinen Druck. Ihr Inhalt wurde in einem Scheidetrichter von der wässerigen Schichte getrennt, mit kaliumbicarbonathaltigem Wasser zur Entfernung der noch vorhandenen Schwefelsäure und dann mit destilliertem Wasser gewaschen und schließlich mit Chlorcalcium getrocknet.

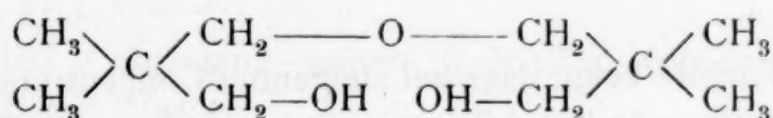
Bei der Destillation des Öles erhielten wir drei Fractionen, eine bei 85—100° übergehende, eine ganz geringe Menge einer bei 100—160° siedenden Flüssigkeit, die Hauptmenge destillierte zwischen 160—190°.

Bei den folgenden Destillationen theilte sich die zweite Fraction auf die erste und dritte auf. Immerhin blieb die

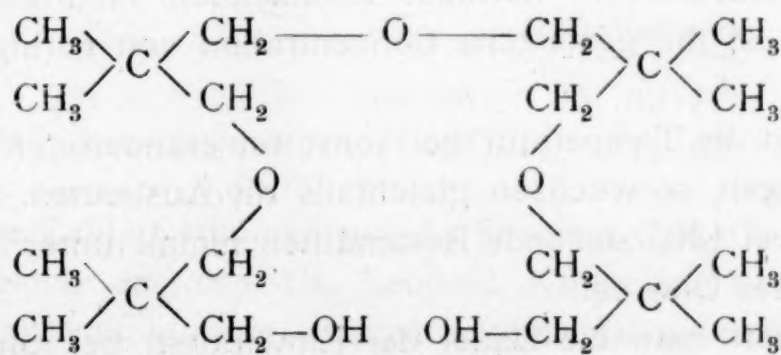
Quantität der niederen Fraction (85—100°) so gering, dass die weitere Rectification auf einen späteren Zeitpunkt verschoben werden musste, bei dem uns eine größere Quantität von diesem Producte zur Verfügung stehen würde. Die zwischen 160—190° siedende Fraction wurde wiederholt destilliert und ergab nun eine bei 180° siedende Flüssigkeit, über deren Eigenschaften und Verhalten wir weiter unten berichten.

Als Rückstand bei der Destillation erhielten wir eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche im Vacuum bei 15—20 mm Druck destilliert wurde. Da trotz wiederholt vorgenommener Destillation kein constant übergehendes Product erhalten werden konnte, wurde auf die Untersuchung dieses Körpers verzichtet. Es dürften hier eine ganze Reihe hochmolecularer Verbindungen entstanden sein, welche den Sauerstoff theils in äther-, theils in alkoholartiger Form gebunden enthalten.

Zum Beispiel



oder es treten vier Molecüle Glycol zusammen:



Zur Erzielung einer besseren Ausbeute der niedersiedenden Fraction wurden die Versuchsbedingungen geändert.

Nachfolgende Tabelle gibt Aufschluss über die Concentration der Schwefelsäure, die Temperatur, die Dauer der Einwirkung und über die hievon abhängigen Ausbeuten der einzelnen Bestandtheile, wenn man 10 g des trockenen Pentaglycols der Einwirkung von Schwefelsäure unterwirft.

H ₂ SO ₄ in Procenten	Temperatur	Zeit	Nieder-siedende Bestandtheile	Höheres Oxyd	Hoch-siedende Producte
5%	180°	4 Stunden	0.2 g	3 g	2 g
10	150	4 >	0	3	1
10	180	4 >	0.2	4	2
15	180	4 >	0.2	4	2
15	180	8 >	0.2	4.5	2.5
20	180	4 >	0.3	4	2.5
20	180	8 >	0.2	4.5	3
20	180	30 >	0.2	5	3
20	180	100 >	0.2	5	4
20	200	2 >	0.3	3.5	3
20	200	3 >	0.4	4	3.5
20	200	4 >	0.35	4	3.5

Die Tabelle zeigt, dass bei steigender Concentration bis zu 20% und unveränderter Temperatur und Zeit die Ausbeuten der drei Producte wachsen. Besonders die hochsiedenden Bestandtheile nehmen mit der Concentration auffallend zu. Für die hauptsächlich in Betracht kommenden niedrigsiedenden Producte ist die gesteigerte Concentration von geringem Einflusse.

Steigt die Temperatur bei sonst unveränderten Versuchsbedingungen, so wachsen gleichfalls die Ausbeuten. Namentlich der bei 180° siedende Bestandtheil nimmt unter Schwarzfärbung des Öles zu.

Variiert man die Dauer der Einwirkung bei constantem Procentgehalte und constanter Temperatur, so wird die Gesamtausbeute an Öl gesteigert, das bei 180° und das über 180° destillierende Product nimmt zu, ohne dass aber der niedrigsiedende Bestandtheil in besserer Ausbeute zu erhalten wäre.

Die günstigsten Bedingungen sind, wie die Tabelle besagt: Eine drei Stunden lange Einwirkung einer 20procentigen Schwefelsäure bei einer Temperatur von 200°. Wir mussten

gegen 300 g Pentaglycol verwenden, um 10 g des unter 100° übergehenden Productes zu erhalten, das sich, wie wir unten berichten, überdies auf zwei verschiedene Körper vertheilte.

Das höhere Oxyd.

Die bei 180° siedende Substanz ist im reinen Zustande eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruche und brennendem Geschmacke; sie ist in Wasser unlöslich, in Äther und Alkohol löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie konnte, obwohl sie bis auf -10° abgekühlt wurde, nicht zur Krystallisation gebracht werden. Es lag uns eine gesättigte Verbindung vor; denn schon der erste Tropfen Bromwassers, welcher in die Flüssigkeit eingetragen wurde, erzeugte Braunfärbung.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

- I. 0.2991 g Substanz gaben 0.768 g Kohlensäure und 0.3117 g Wasser.
- II. 0.2197 g Substanz gaben 0.5612 g Kohlensäure und 0.2292 g Wasser.

In 100 Theilen:

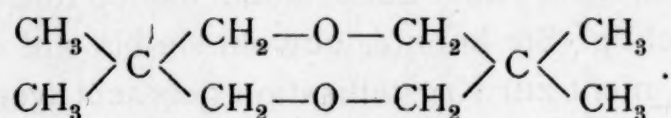
Gefunden		Berechnet für
I	II	($C_{10}H_{20}O_2$)
C.....70	69.66	69.77
H.....11.61	11.63	11.63

Diese Zahlen stimmen auf die Formeln $C_5H_{10}O$, $C_{10}H_{20}O_2$ u. s. f. Nach der von Dr. Leopold Kohn im Vereine mit Dr. Bleier vor kurzem ausgearbeiteten Dampfdichtebestimmungsmethode wurde bei 0.0586 g Substanz, einer Druckerhöhung von 26.3 mm, einer Constante von 87.6 und einer Temperatur von 140° das Moleculargewicht 168.5 gefunden. Diese Zahl spricht für die Formel $C_{10}H_{20}O_2$, einem Körper, dem das theoretische Moleculargewicht 172 zukommt.

Die im Molecül enthaltenen Sauerstoffatome sind nicht in Form von Hydroxylen gebunden; denn in diesem Falle hätten wir bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid — ein Versuch,

der ein negatives Resultat lieferte — ein Acetylderivat erhalten müssen. Da nun auch eine carbonylartige Bindung des Sauerstoffes nach den unten angeführten Versuchen ausgeschlossen ist, könnte es sich in unserem Falle nur um eine oxydartige Verkettung des Sauerstoffes handeln.

Es waren also zwei Molecüle Glycol unter Austritt zweier Molecüle Wasser zusammengetreten, wahrscheinlich unter Bildung folgenden Atomcomplexes:



Diese Annahme wurde durch Versuche mit positivem Resultate unzweideutig festgestellt.

Oxydation des Körpers $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$.

10 g des Körpers $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ wurden mit der auf acht Atome Sauerstoff berechneten Menge mit Ätzkali versetzter Kaliumpermanganatlösung zunächst in der Kälte geschüttelt; es trat selbst nach mehrtägigem Schütteln in der Kälte keine Veränderung ein. Deshalb wurde anfangs gelinde, später im kochenden Wasserbade unter Rückfluss erhitzt, wobei sich nur ganz allmählich Braunstein ausschied. Nach viertägigem starken Erhitzen trat vollständige Entfärbung ein. Die klare Flüssigkeit wurde vom gebildeten Mangansuperoxyd abfiltriert, dieses wurde gewaschen und das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat bis auf die Hälfte seines Volumens abdestilliert, um eventuell entstandene flüchtige Producte nicht zu verlieren. Solche hatten sich nicht gebildet. Nunmehr wurde der Destillationsrückstand am Wasserbade eingeengt, hernach mit Schwefelsäure angesäuert, um die Säure in Freiheit zu setzen.

Nach dem Ausschütteln des Äthers mittels des Schacherlapparates und dem Abdunsten des Äthers hinterblieb eine feuchte Krystallmasse, die sauer reagierte. Sie wurde auf eine Thonplatte gebracht und auf derselben durch vorsichtiges Betupfen mit Essigäther gereinigt. Es blieben farblose, glänzende Krystalle zurück, welche den Schmelzpunkt 185° zeigten.

Der Schmelzpunkt stimmt also mit dem der Dimethylmalonsäure, die wir erwartet hatten, genau überein.

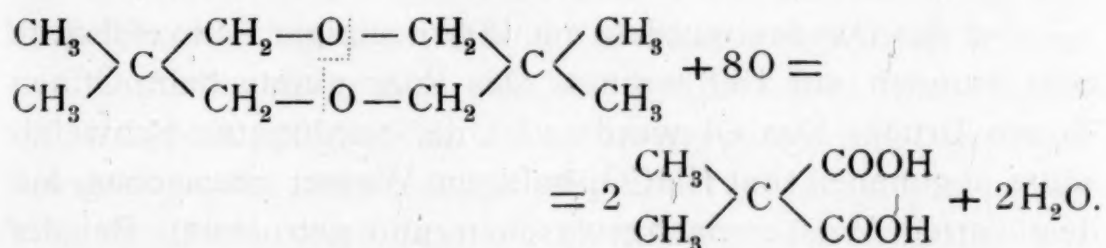
Nichtsdestoweniger wurden zwei Verbrennungen gemacht, welche folgende Zahlen ergaben:

- I. 0·1961 g Substanz gaben 0·3258 g Kohlensäure und 0·1075 g Wasser.
 II. 0·1837 g Substanz gaben 0·3058 g Kohlensäure und 0·1002 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_8O_4$
	I	II	
C	45·30	45·40	45·45
H	6·10	6·08	6·06

Es ist also der große Atomcomplex mit der zweimaligen oxydartigen Bindung in zwei einfachere Molecüle gespalten worden.

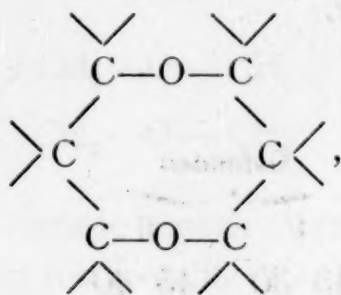


Verhalten des Oxydes $C_{10}H_{20}O_2$.

a) Gegen Wasser.

5 g des Oxydes $C_{10}H_{20}O_2$ wurden mit der fünffachen Menge Wassers in eine Einschmelzröhre eingeschlossen und durch 20 Stunden auf einer Temperatur von 200° erhalten. Schon beim Öffnen der Röhre war ersichtlich, dass bis auf eine leichte Verfärbung des farblosen Öles ins Bräunliche keine Veränderung eingetreten sein konnte; denn das vor dem Erhitzen markierte Volumen des Oxydes hatte sich nicht vermindert. Hätte das Wasser auf das Oxyd eingewirkt, so wäre Glycol, unser Ausgangsproduct, entstanden, welches in Wasser löslich ist und daher in dieses hätte übergehen müssen.

Die Röhre zeigte beim Öffnen keinen Druck. Das Öl wurde abgehoben, getrocknet und destillierte bei 180° . Zum Überflusse wurde die wässrige Schichte mit Äther extrahiert, welcher ohne Rückstand verdunstete. Wasser hat also auf das Oxyd nicht eingewirkt. Auffallend ist dies allerdings nicht. Wenn das Oxyd wirklich die ihm beigelegte Constitutionsformel hat, so ist in seinem Atomcomplexe ein Achterring enthalten,



welcher leicht entsteht, seiner Sprengung aber großen Widerstand entgegensetzt.

b) Gegen verdünnte Schwefelsäure.

5 g des Oxydes wurden mit 20procentiger Schwefelsäure acht Stunden auf 180° erhitzt. Das Rohr zeigte beim Öffnen keinen Druck. Das Öl wurde von der verdünnten Schwefelsäure abgehoben, mit KHCO_3 -haltigem Wasser gewaschen, mit destilliertem Wasser nachgewaschen und getrocknet. Bei der hernach vorgenommenen Destillation zeigte es sich, dass die Schwefelsäure auf das Oxyd eingewirkt hatte; wir erhielten neben dem bei 180° siedenden Oxyd denselben niedrigsiedenden Bestandtheil, den wir bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Pentaglycol beobachtet hatten, jedoch in so geringer Ausbeute, dass auch diese Darstellungsweise für das schwer erhaltbare niedersiedende Product nicht verwertet werden konnte.

Wir änderten zwar die Versuchsbedingungen, von einem Tropfen Schwefelsäure in 30 cm^3 Wasser, bis zu 30procentiger Schwefelsäure, wir variierten die Temperatur und die Zeit — doch alles war vergeblich. Es scheint sich stets ein Gleichgewichtszustand zwischen den höher- und niedersiedenden Producten herzustellen, bei dem die Ausbeute an unter 100°

siedenden Bestandtheilen ganz minimal ist. Neben der niedersiedenden Flüssigkeit war bei diesen Versuchen auch das oberhalb 190° siedende Product entstanden. Aus diesem konnte durch Einwirkung von Schwefelsäure weder der bei 180° , noch die siedersiedenden Bestandtheile erhalten werden.

c) Gegen alkoholisches Ammoniak.

5 g des Oxydes wurden mit einer bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung in eine schwer schmelzbare Röhre eingeschlossen und im Kanonenofen durch vier Stunden auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt schied auf Wasserzusatz ein Öl ab, welches nach dem Waschen und Trocknen einen Siedepunkt von 180° zeigte und daher unser Ausgangsproduct darstellte.

d) Gegen Phosphorpentachlorid.

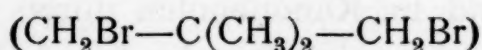
Auf 10 g Oxyd ließen wir Phosphorpentachlorid im Verhältnisse 1 Molecül Oxyd auf 2 Molecüle Phosphorpentachlorid in einem Kolben einwirken; es trat lebhafte Erwärmung ein. Nachdem unter starker Kühlung das Reaktionsgemisch erkaltet war, wurde es einige Zeit sich selbst überlassen und hierauf mit Wasserdampf destilliert. Das übergegangene Öl, welches Halogenreaction zeigte, wurde getrocknet und wiederholt sorgfältig destilliert, ohne dass ein einheitliches Product, das zur Analyse hätte dienen können, festgehalten werden konnte.

e) Gegen Bromwasserstoff.

20 g Oxyd wurden mit einem Überschusse der berechneten Menge rauchender Bromwasserstoffsäure (auf 1 Molecül $C_{10}H_{20}O_2$ 4 Molecüle Bromwasserstoff) in schwer schmelzbaren Röhren durch sechs Stunden auf 150° erhitzt. Die Röhren zeigten beim Öffnen keinen Druck. Das Öl, welches dunkel und dickflüssig geworden war, wurde abgehoben, mit kaltem, alkalihaltigem Wasser gewaschen, mit destilliertem Wasser nachgewaschen, getrocknet und im Vacuum destilliert. Auch hier war trotz wiederholter Destillation kein constanter Siedepunkt zu constatieren, es blieb ein schwarzes, dickes Öl zurück, das selbst bei 200° und 20 mm Druck nicht destillierte. Ein

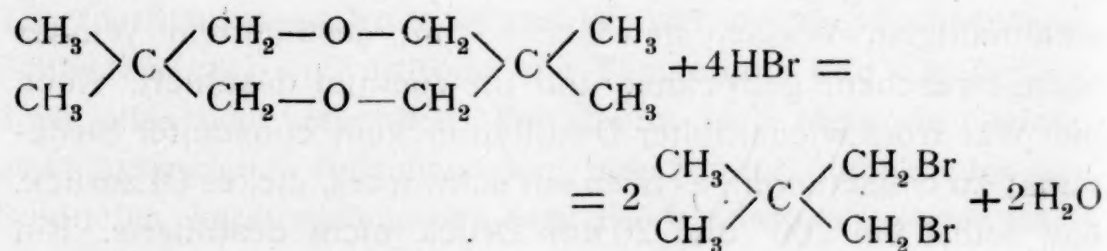
bromhaltiges Product war jedenfalls entstanden, denn auch hier konnte man bei der Halogenprobe die charakteristische Grünfärbung der Flamme beobachten. Da eine Brombestimmung in diesem Gemische bromhaltiger Verbindungen von vornherein keinen Erfolg versprach, so suchten wir die Natur des jedenfalls entstandenen bromhaltigen Productes auf andere Weise aufzuklären.

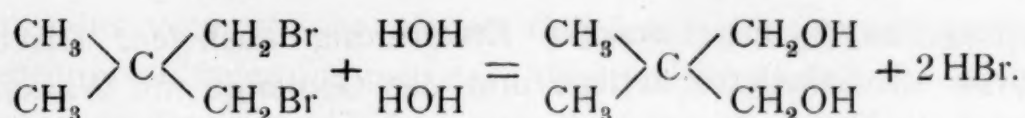
Trimethylenbromid ($\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$), ein Körper, der sich von dem eventuell entstandenen Dibromid



nur dadurch unterscheidet, dass die zwei Wasserstoffatome der mittleren Methylengruppe durch Methyl ersetzt sind, geht beim Erhitzen mit überschüssigem Wasser fast quantitativ in das ihm entsprechende Glycol, Trimethylenglycol ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$) über. Von dieser Erwägung ausgehend wurde jene Fraction, die voraussichtlich das Dibromid des Pentaglycols enthielt ($90-130^\circ$ bei 25 mm), mit einem Überschusse von Wasser gekocht, und thatsächlich war nach kurzer Zeit eine Abnahme des Öles zu bemerken, was als Zeichen dafür gelten konnte, dass ein in Wasser löslicher Körper entstanden war. Nachdem eine weitere Abnahme des Öles nicht eintrat, wurde das zurückgebliebene Öl abgehoben und der ins Wasser übergegangene Körper aus der wässrigen Lösung mit Äther im Schacherlapparate extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Äthers blieb eine ölige Flüssigkeit zurück, welche schon an dem bitteren Geschmacke als unser Pentaglycol kenntlich war.

Nach einiger Zeit erstarrte das Öl zu kleinen Krystallen, die, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt $125-127^\circ$ zeigten. Es war also thatsächlich Pentaglycol entstanden. Die Reaction war in folgender Weise vor sich gegangen:





Wie früher durch Entziehung von zwei Molecülen Wasser aus zwei Molecülen Glycol ein Molecül des Doppeloxydes erhalten worden war, so waren jetzt allerdings auf indirectem Wege durch Wiederanlagerung zweier Molecüle Wasser an das Oxyd zwei Molecüle Glycol entstanden. Diese Reaction im Vereine mit dem Ergebnisse bei der Oxydation des Oxydes sprechen deutlich für die Richtigkeit der von uns dem Oxyde $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ zugeschriebenen Constitutionsformel.

f) Gegen Essigsäureanhydrid.

Um den Achterring des Oxydes zu sprengen, wurde auch der Versuch gemacht, auf 10 g Oxyd $1\frac{1}{2}$ Volumen Essigsäureanhydrid und ein Volumen Eisessig im Einschmelzrohre einwirken zu lassen. Nach vierstündigem Erhitzen auf 110° wurde das Rohr geöffnet und sein Inhalt destilliert. Wir erhielten die bei 118° siedende Essigsäure, das bei 137° destillierende Anhydrid und das bei 180° siedende Oxyd quantitativ zurück. Derselbe Versuch wurde dann auch bei höherer Temperatur mit demselben negativen Resultate durchgeführt. Essigsäure hat also auf das Oxyd nicht einzuwirken vermocht, ein Acetylderivat war nicht entstanden.

g) Gegen Zinkalkyl.

10 g Zinkäthyl wurden mit 7 g Oxyd (zwei Molecüle Zinkäthyl auf ein Molecül $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$) mit der nöthigen Vorsicht in einem mit Kohlensäure gefüllten und mit einem Rückflusskühler versehenen Kolben bei Eiskühlung vereinigt. Da in der Kälte keine Reaction eintrat, wurde zunächst im Wasserbade bis auf 100° und hernach im Ölbade bis auf 115° erhitzt. Die Reaction blieb noch immer aus; deshalb wurde der Kolbeninhalt in einer Kohlensäureatmosphäre rasch in ein Einschmelzrohr gebracht. Die Röhre wurde im Kanonenofen vier Stunden lang auf 150° erhitzt und die Temperatur schließlich auf 200° gesteigert. Die Röhre zeigte beim Öffnen keinen Druck. Ihr Inhalt wurde mit Wasser zersetzt, wobei reichliche Mengen

Zinkhydroxyd unter starker Erwärmung ausfielen. Dieses wurde mit Salzsäure zerlegt und das Gemenge mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert, der Äther getrocknet, abgedunstet und das zurückgebliebene Öl destilliert. Wir erhielten unser Oxyd quantitativ zurück.

Die niedersiedenden Bestandtheile.

Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Pentaglycol war fast stets, wie oben beschrieben wurde, ein unter 100° destillierendes Product entstanden. Dieses wurde nun einer genaueren Untersuchung unterzogen. Nach den mit den Oxyden ähnlichen Ursprunges gemachten Erfahrungen entstehen gewöhnlich zwei Oxyde nebeneinander: ein niedersiedendes durch Wasserabspaltung aus einem Molecüle Glycol und ein höhersiedendes durch Zusammentritt zweier Molecüle Glycol unter zweimaligem Austritte von Wasser.

Da sich das höhersiedende Oxyd, wie nachgewiesen wurde, gebildet hatte, so lag der Gedanke nahe, dass das niedersiedende Product ebenfalls ein Oxyd sei. Einigermassen im Widerspruche damit stand die Beobachtung, dass die in Rede stehende Flüssigkeit beim Erwärmen mit einer schwach ammoniakalischen Silberlösung metallisches Silber abschied, welches sich als glänzender Überzug an die Wände der Eprouvette anlegte, ein Anzeichen dafür, dass ein Aldehyd in dem niedersiedenden Bestandtheile vorhanden sei. Unsere nächsten Bemühungen mussten also darauf gerichtet sein, das vermuthliche Oxyd von dem Aldehyde zu trennen. Durch Destillation konnte eine Trennung nicht erzielt werden, denn fast die gesammte Flüssigkeit gieng zwischen 92° und 94° über. Da anzunehmen war, dass ein Oxyd schwerer mit Natriumbisulfit eine additionelle Verbindung eingehen würde als ein Aldehyd, so war eine Trennung der beiden Körper mittels Bisulfit denkbar.

Das zwischen 92° — 94° siedende Product wurde mit dem anderthalbfachen Volumen einer frischbereiteten Natriumbisulfitlösung in einem Rohre geschüttelt. Nach wenigen Augenblicken erstarrte das Gemisch unter gelinder Erwärmung zu einem weißen Krystallbrei. Wir hatten erwartet,

dass das vermuthliche niedere Oxyd auf der krystallinischen Natriumbisulfitverbindung des Aldehydes schwimmen werde, wovon er dann ohne Schwierigkeit abzuheben gewesen wäre. Da das Oxyd aber in der krystallinischen Natriumbisulfitverbindung suspendiert blieb, so wurde diese in Wasser gelöst, wobei sich von der wässerigen Lösung etwa die Hälfte von dem Volumen des verwendeten Productes als Öl abhob. Dieses Öl wurde nun von der wässerigen Schichte getrennt und nochmals mit Natriumbisulfit kurze Zeit geschüttelt; es schieden sich hiebei weder Krystalle ab, noch konnte eine Volumsverminderung des Öles beobachtet werden.

Das Methylisopropylketon.

Das auf die beschriebene Weise von dem Aldehyde getrennte Product, welches wir für das niedere Oxyd hielten, wurde zur Entfernung der schwefeligen Säure wiederholt mit kaliumbicarbonathaltigem Wasser geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Es gieng constant zwischen 92° und 93° über und stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche, ketonartig riechende Flüssigkeit dar. Die Elementaranalyse, die nunmehr vorgenommen wurde, ergab folgende Zahlen:

- I. 0.1943 g Substanz gaben 0.4967 g Kohlensäure und 0.2046 g Wasser.
 II. 0.2078 g Substanz gaben 0.5303 g Kohlensäure und 0.2201 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_{10}O$
	I	II	
C	69.71	69.68	69.77
H	11.73	11.80	11.63

Diese Zahlen stimmen für die Formel $C_5H_{10}O$.

Zur Bestimmung der Constitution dieses Körpers wurde nun eine Oxydation vorgenommen, bei der, wenn der Körper

wirklich das einfache Oxyd von der Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagup \text{C} \diagdown \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$

ist, mit großer Wahrscheinlichkeit Dimethylmalonsäure zu erwarten war.

2 g dieses Oxydes wurden mit der auf vier Sauerstoffatomen berechneten Menge einer $1\frac{1}{2}$ procentigen alkalischen Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation angesetzt. Nachdem nach viertägigem Schütteln Entfärbung eingetreten war, wurde vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert, dieser mit heißem Wasser gewaschen und das Filtrat zur Hälfte abdestilliert, um eventuell vorhandene flüchtige Producte nicht zu verlieren. Der Rückstand wurde auf dem Wasserbade eingeeengt, mit Schwefelsäure versetzt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedunstet. Es blieben durchsichtige Prismen zurück, die nach sorgfältiger Reinigung den Schmelzpunkt 101° zeigten. Dieses Ergebnis der Oxydation war höchst auffällig. Dimethylmalonsäure war jedenfalls nicht entstanden. Aber auch die Oxysäure

von der Constitution $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$, deren Bildung bei

gelinder Oxydation denkbar gewesen wäre, lag uns nicht vor; denn diese Oxysäure war zu der Zeit, als wir diese Untersuchungen vornahmen, in unserem Laboratorium bereits dargestellt und zeigte den Schmelzpunkt 123° . Der an der vorliegenden Säure beobachtete Schmelzpunkt stimmt vollkommen mit dem der Oxalsäure überein. Auch zeigte die Säure die bei raschem Erhitzen von Oxalsäure beobachtete Kohlensäureentwicklung. Es wurde daher die Oxalsäurereaction mit einer Chlorcalciumlösung gemacht, und thatsächlich erhielten wir einen pulverigen Niederschlag von oxalsaurem Calcium, der sich in Salzsäure löste, in Essigsäure jedoch unlöslich blieb. Obwohl auch andere Carbonsäuren ähnliche Verhältnisse zeigen, so war doch in Anbetracht des genau stimmenden Schmelzpunktes und der Kohlensäureentwicklung ziemlich sicher, dass wir Oxalsäure in Händen hatten. Damit ist aber

für den Körper $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ die Constitution $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$ mehr als zweifelhaft geworden; denn es ist kein plausibler Grund anzugeben, warum bei vorsichtigem Oxydieren auch nicht eine Spur Dimethylmalonsäure entstehen sollte.

Der ketonartige Geruch des Körpers $C_5H_{10}O$ erweckte den Gedanken, ob der Körper nicht thatsächlich ein Keton sei. In diesem Falle hätte uns Methylisopropylketon vorliegen können, dem sowohl die Formel $C_5H_{10}O$, als der Siedepunkt 92° entspricht. Der Körper zeigte auch die für die Gruppe $CH_3COC<$ charakteristische Jodoformreaction. Der Ketonnatur widersprach jetzt noch der eine Umstand, dass sich beim Behandeln mit Natriumbisulfit keine Bisulfitverbindung gebildet hatte.

Es wurden, um auch diese Zweifel zu verscheuchen, einige Tropfen des Öles mit einer frisch bereiteten, stark concentrirten Natriumbisulfitlösung einige Stunden geschüttelt, wobei schließlich die ganze Masse unter Bildung einer krystallinischen Bisulfitverbindung erstarrte. Wir hatten also die oben geschilderte Trennung von Aldehyd und Keton nur den Eigenschaften der beiden Körper zu danken, dass der Aldehyd leicht und rasch, das Keton aber schwer und erst nach Stunden die Bisulfitverbindung geben.

Das Oxim.

Obwohl die Ketonnatur klargelegt war und uns, da der Körper unzweifelhaft die Formel $C_5H_{10}O$ und den Siedepunkt $92-93^\circ$ hatte, nur Methylisopropylketon vorliegen konnte, so wurde doch, um ganz sicher zu gehen, das Oxim des Ketons dargestellt.

Das Keton enthielt, wie am Geruche kenntlich war, noch etwas schwefelige Säure; deswegen wurde bei der Oximierung mehr Soda in Verwendung gezogen, als die Rechnung verlangte. 3 g des Ketons wurden mit 3 g Soda, die in möglichst wenig Wasser gelöst war, mit 3 g Hydroxylamin-Chlorhydrat, ebenfalls in der gerade nothwendigen Menge Wasser aufgelöst, vereinigt und in dieses Gemenge Alkohol in kleinen Portionen eingetragen, bis das oben schwimmende Keton in Lösung gegangen war. Die alkoholische Lösung blieb mehrere Tage stehen; es wurde ihr dann mit Äther das entstandene Oxim entzogen, die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein gelbes Öl, welches bei der Destillation, übereinstimmend mit den Angaben, den Siedepunkt $157-158^\circ$ zeigte.

Wir stützen also die Behauptung, dass bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Pentaglycol u. a. auch Methylisopropylketon entsteht, auf folgende Thatsachen:

1. Laut Ergebnis der Verbrennung kommt dem Körper die Formel $C_5H_{10}O$ zu.
2. Der Körper zeigt die Jodoformreaction.
3. Der Siedepunkt $92-93^\circ$ stimmt mit dem für Methylisopropylketon bekannten Siedepunkte überein.
4. Der Körper gibt, wenn auch schwierig, eine Bisulfitverbindung.
5. Der Körper gibt ein Oxim.
6. Der Siedepunkt des Oxims ($157-158^\circ$) stimmt mit dem für das Oxim des Methylisopropylketons bekannten Siedepunkte überein.

Der Aldehyd.

Durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Pentaglycol war neben den anderen Körpern ein Aldehyd entstanden, der sich durch die Bildung eines glänzenden Silberspiegels bei Behandlung mit ammoniakalischer Silberlösung bemerkbar machte und der von dem begleitenden Ketone mittels der rasch ausfallenden Natriumbisulfitverbindung getrennt werden konnte.

Die wässrige Lösung dieser Bisulfitverbindung wurde mit Schwefelsäure zersetzt und mit Wasserdampf destilliert. Der in Freiheit gesetzte Aldehyd wurde wiederholt zur Entfernung der schwefeligen Säure mit kaliumbicarbonathaltigem Wasser geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Die Destillation ergab den Siedepunkt 92° , welcher genau mit dem für Isovaleraldehyd bekannten Siedepunkte übereinstimmt.

Zur Identificierung dieses Aldehydes wurden 3 g desselben mit feuchtem Silberoxyd mehrere Stunden unter Rückfluss mit Ausschluss des Lichtes gekocht, wodurch Oxydation zur Säure bewirkt und gleichzeitig das Silbersalz gebildet wurde. Die Lösung wurde über Silberoxyd zum Theil eingedampft, heiß vom Silberoxyd filtriert und im Dunkeln in der Vacuumglocke zur Krystallisation gebracht. Es blieben lange, glänzende

Nadeln eines Silbersalzes zurück. Die Silberbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.095 g Silbersalz gaben 0.0493 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₅ H ₉ O ₂ Ag)
Ag.....	51.89	51.67

Die Silberbestimmung kennzeichnete die Säure als eine Valeriansäure; welche derselben wir in Händen hatten, darüber musste eine Löslichkeitsbestimmung des Silbersalzes Aufschluss geben.

In einem Fläschchen mit gut schließendem Glasstöpsel wurde Silbersalz im Überschusse mit Wasser versetzt und mit Hilfe einer Turbine mehrere Stunden lang bei einer Temperatur von 18° geschüttelt. Von dem ungelöst gebliebenen Silbersalze wurde abfiltriert und in 50 Gewichtstheilen des Filtrates das Silber als Chlorsilber bestimmt und auf valeriansaures Silber umgerechnet. Wir erhielten 0.082 g AgCl, was, auf valeriansaures Silber umgerechnet, 0.1199 g oder auf 100 Theile (bei 18°) 0.2398 g C₅H₉O₂ Ag ergibt.

Die valeriansauren Silbersalze zeigen folgende Löslichkeitsverhältnisse:

Silbersalz	Temperatur	Löslichkeit in 100 Th. H ₂ O	
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —COOAg	20°	0.2096	Fürth, M. 9, 313
(CH ₃) ₂ =CH—CH ₂ —COOAg	20	0.24627	Sedlitzky, M. 8, 566
(CH ₃) ₂ =CH—CH ₂ —COOAg	18	0.2390	» »
(CH ₃)(C ₂ H ₅)CH—COOAg	20	1.18191	» »
(CH ₃) ₃ C—COOAg	20	1.2180	Stiassny, M. 12, 601

Das Ergebnis der Löslichkeitsbestimmung besagte, dass wir isovaleriansaures Silber in Händen hatten und ergab mit Rückschluss auf den Aldehyd Isovaleraldehyd.

Die Reaction bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Pentaglycol; bei welcher, abgesehen von dem hochsiedenden Oxyd, Methylisopropylketon und Isovaleraldehyd entstehen, ist sehr auffällig; wir müssen bei dem Mangel an analogen Fällen auf eine Erklärung verzichten, die sich nur auf unbewiesene und mehr oder weniger willkürliche Annahmen stützen ließe.

Wir erfüllen eine angenehme Pflicht, wenn wir unseren verehrten Lehrern, Herrn Hofrath Prof. Dr. Adolf Lieben und Herrn Dr. Cäsar Pomeranz für die Rathschläge und die Unterstützung, die sie uns im Verlaufe unserer Arbeit zutheil werden ließen, unseren tiefgefühlten Dank aussprechen.

Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure, mit besonderer Berücksichtigung der Harnsäurebestimmung im Harne

von

Dr. Adolf Jolles,

Docent am k. k. Technologischen Gewerbemuseum in Wien.

Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. Max und Dr. Adolf Jolles in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1900.)

Die wegen ihrer Einfachheit vielfach angewendete Methode von Heintz, welche auf der Ausfällung der Harnsäure mit Salzsäure beruhte, hat heute wohl nur noch ein historisches Interesse, nachdem wir wissen, dass diese Methode ganz unzuverlässige Resultate liefert und bei geringen Harnsäurequantitäten überhaupt nicht anwendbar erscheint.¹ Auch die maßanalytischen Methoden von J. B. Haycraft² und F. Czapek,³ welche im wesentlichen auf der Fällung ammoniakalisch gemachten Harnes mit Silberlösung beruhen (nur mit dem Unterschiede, dass Haycraft das Silber in dem Niederschlage nach Volhard bestimmt, während Czapek den in Lösung verbliebenen Rest einer zum Füllen der Harnsäure verwendeten bekannten Silbermenge titrimetrisch bestimmt), sind zur Bestimmung der Harnsäure im Harne nicht geeignet, nachdem wir heute wissen, dass durch die ammoniakalische Silberlösung außer der Harnsäure auch die sogenannten Xanthinkörper

¹ E. Salkowski, Zeitschrift für physiolog. Chemie, Bd. XIV, S. 31.

² Die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harne, Zeitschr. für phys. Chemie, Bd. 25, 1886.

³ Eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Harnsäure im Harne, von F. Czapek, Zeitschr. für phys. Chemie, Bd. XII, S. 502.

gefällt werden. Hingegen hat sich die ursprünglich von Salkowski in Vorschlag gebrachte¹ und später von E. Ludwig erfolgreich modifizierte Methode² — welche im wesentlichen auf der Isolierung der Harnsäure als Silber-Magnesiumsalz, Zersetzung des Niederschlages mit Schwefelnatrium, Abfiltrierung der ausgeschiedenen Harnsäure durch Glaswolle, Trocknen und Wägen beruht — als eine exacte und verlässliche Methode bewährt. Wer jedoch Gelegenheit hatte, die Harnsäure im Harn nach der Salkowski-Ludwig'schen Methode wiederholt zu bestimmen, wird sicherlich mit mir darin übereinstimmen, dass diese Methode für die Zwecke der Praxis zu umständlich und zeitraubend ist.

Einfacher in der Ausführung ist das Verfahren von Hopkins, nach welchem die Harnsäure aus dem gefällten Ammonurat durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und diese entweder gewogen oder ihre Menge durch Titrieren mit Permanganat ermittelt wird. Von dieser Methode hat Hopkins³ später eine Abkürzung vorgeschlagen, welche darin besteht, dass man den Ammonuratniederschlag mit Ammonsulfatlösung bis zur Chlorfreiheit auswäscht, hierauf den Niederschlag in heißem Wasser und einigen Tropfen Sodalösung löst und auf 100 cm^3 auffüllt. Nach Zusatz von 20 cm^3 concentrirter Schwefelsäure wird auf 60° C. erwärmt und mit $\frac{n}{20}$ Permanganatlösung titriert, bis die Rosafärbung in einigen Secunden verschwindet. Jeder Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht 3.75 mg Harnsäure. Dem Endresultate ist 1 mg Harnsäure für je 15 cm^3 der gemessenen Mutterlauge hinzuzufügen.

Diese titrimetrische Bestimmung der Harnsäure gibt nach den von mir durchgeführten Controlanalysen bei reinen Harnsäurelösungen sehr befriedigende Resultate. Anders gestalten sich die Verhältnisse bei Bestimmung der Harnsäure in Harnen, wo ich die Harnsäure durch Titration nach Hopkins und durch Wägen der Harnsäure nach Salkowski-Ludwig bestimmt habe. Ich erhielt in der Regel nach Hopkins etwas

¹ Virchows Archiv, 52, 58, 1871; Pflügers Archiv, 5, 210, 1872.

² Wiener med. Jahrbücher, 1884, S. 597; Zeitschr. für analyt. Chemie, 24, 637, 1885.

³ The Journal of Pathologie and Bacteriologie, June, 1893, p. 458.

höhere Resultate; was aber besonders bei der Hopkins'schen Methode auffällt, ist die Thatsache, dass bei zahlreichen, namentlich pathologischen Harnproben das Ende der Reaction absolut nicht sicher zu erkennen war, und in solchen Fällen übersieht man sehr leicht den Endpunkt und titriert über. Auch nach G. v. Ritter¹ erscheint die Titrierung des Ammonurats nach Hopkins unsicher, und überdies gibt Ritter als Coefficienten zur Berechnung der Harnsäure aus der Permanganatmenge nicht 3·75, sondern 3·61 *mg* Harnsäure an. Eine beachtenswerte Modification erfuhr die Hopkins'sche Methode durch O. Folin.² Derselbe constatierte zunächst die Richtigkeit des von Hopkins vorgeschlagenen Coefficienten von 3·75 *mg* Harnsäure auf 1 *cm*³ $\frac{1}{20}$ -Normalpermanganatlösung und bestätigte auch die völlige Unlöslichkeit des Ammonurates in einer gesättigten Chlorammonlösung. Jedoch fand Folin, dass durch die Hopkins'sche Correctur ein Fehler eingeführt wird, da die Löslichkeit der Harnsäure in salzsäurehaltigem Wasser größer ist; die Correctur beträgt nicht 1 *mg* Harnsäure auf 15 *cm*³ Mutterlauge, sondern 3 *mg* für Mutterlauge und Waschwasser. Die weiteren Versuche Folin's ergaben, dass die Harnsäure im Harne auch vollkommen durch Ammoncarbonat, Ammonsulfat oder Ammonacetat gefällt werden kann, wodurch der störende Einfluss der Chloride bei der Titration mit Permanganat außer Betracht kommt, und das Auswaschen des Niederschlages mit Ammonsulfat schneller erfolgt. Folin empfiehlt im wesentlichen folgende Methode für die Harnsäurebestimmung: Zusatz von Ammonacetat (Carbonat oder Sulfat) bis zu 10 *g* für 100 *cm*³ Harn, zweistündiges Stehen und Waschen des Urates mit zehnprocentiger Ammonsulfatlösung bis zur Chlorfreiheit. Hierauf wird der Niederschlag mit heißem Wasser vom Filter gespült und nach Zusatz von 15 *cm*³ concentrirter Schwefelsäure (1·84) mit $\frac{1}{20}$ -normaler Permanganatlösung titriert, unter Zufügung einer Correctur von 1 *mg* zum Endresultate. Ein Mitfällen der Xanthinbasen — mit Ausnahme des Guanins — erscheint nach Folin ausgeschlossen, da die Fällung bei Gegenwart von

¹ Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. XXI, S. 288.

² Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. XXIV, S. 224 bis 225.

Ammoniak geschieht, in welchem die Basen ziemlich leicht löslich sind. Ich habe auch nach dieser Methode eine Reihe von quantitativen Harnsäurebestimmungen durchgeführt, und zwar sowohl mit reinen Harnsäurelösungen, als auch mit der aus verschiedenen normalen und pathologischen Harnen abgeschiedenen Harnsäure und bin hierbei zu dem Ergebnisse gelangt, dass auch die Hopkins-Folin'sche Methode in vielen pathologischen Fällen im Vergleiche zu der Ludwig-Salkowski'schen Methode etwas zu hohe Resultate liefert. Die Ursache dieser Differenz ist darauf zurückzuführen, dass einerseits der Endpunkt der Titration in mannigfachen Fällen schwierig zu erkennen ist, so dass ein Mehrzusatz von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ cm^3 einer $\frac{n}{20}$ -Permanganatlösung leicht erfolgen kann, andererseits ist es nicht ausgeschlossen, dass bei der Abscheidung der Harnsäure im Harne mit essigsaurem Ammon zuweilen auch geringe Mengen anderer Harnsubstanzen mitgefällt werden, welche mit Permanganat oxydierbar sind. Aus meinen zahlreichen vergleichenden Harnsäurebestimmungen, die ich nach dieser und der Ludwig-Salkowski'schen Methode ausgeführt und deren Ergebnisse ich an anderer Stelle dieser Arbeit angeführt habe, geht mit Sicherheit hervor, dass zwar die Hopkins-Folin'sche Methode bei reinen Harnsäurelösungen und bei verdünnten normalen Harnproben sehr befriedigende Resultate liefert, dass jedoch in vielen — namentlich pathologischen — Fällen die Resultate im Vergleiche zu der Ludwig-Salkowski'schen Methode zu hoch ausfallen, so dass diese Methode nicht in allen Fällen jene Verlässlichkeit bietet, die wir von einer exacten Methode verlangen müssen.

Wenn wir berücksichtigen, dass die Einwirkung der Permanganatlösung auf Harnsäure nach der Hopkins- und Folin'schen Methode keineswegs einer einfachen Oxydationsgleichung zwischen diesen beiden Körpern entspricht, sondern dass dieses Verhältnis nur auf empirischem Wege ermittelt wurde, so lag die Frage nahe, ob nicht durch Änderung der Oxydationsbedingungen aus der Harnsäure Substanzen resultieren können, die den Process im chemischen Sinne besser verfolgen und die Methode auf einer verlässlicheren Basis aufbauen lassen können. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich

die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Harnsäure einem eingehenden Studium unterworfen, und es ist mir in der That gelungen, eine neue Methode ausfindig zu machen, welche die Bestimmung der Harnsäure im Harne in einfacher, exacter und verlässlicher Weise gestattet.

Bevor ich jedoch auf diese Methode des näheren eingehe, gestatte ich mir zunächst, die Ergebnisse meiner systematisch durchgeführten Oxydationsversuche bekannt zu geben, da dieselben geeignet erscheinen, einerseits eine Reihe von Angaben, die sich in der Literatur vorfinden, richtig zu stellen, anderseits einen Beitrag zur Kenntniss der Harnsäure zu liefern.

Experimenteller Theil.

I. Quantitative Bestimmung der Harnsäure in reinen Harnsäurelösungen und in diversen Harnproben nach der Hopkins-Folin'schen Methode.

a) Versuche mit reiner Harnsäure.

Zu den nachfolgenden Versuchen benützte ich eine Harnsäure, die durch Umkrystallisieren rein erhalten worden war. Die Harnsäure wurde durch Wasser abgeschieden, säurefrei gewaschen, dann mit Alkohol und Äther nachgewaschen und bei 120° C. getrocknet. Von der so erhaltenen Säure wurde nun eine Lösung von bekanntem Gehalte hergestellt, indem 4 g Harnsäure unter Zusatz von etwas chemisch reiner Natronlauge gelöst und die Lösung mit destilliertem Wasser auf einen Liter aufgefüllt wurde.

Titer der verwendeten Permanganatlösung:

$$1 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4 = 0.0027238 \text{ g Eisen} = 3.648 \text{ mg Harnsäure.}$$

(Nach Folin ist $1 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{20} \text{ KMnO}_4 = 0.0028 \text{ g Eisen} = 3.75 \text{ mg Harnsäure.}$)

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, dass abgemessene Mengen der alkalischen Harnsäurelösung mit 50 cm³ Wasser verdünnt, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, dann nach Zusatz von 15 cm³ concentrirter Schwefelsäure (spec. Gew. 1.84) mit der Permanganatlösung vorschriftsmäßig solange titriert wurden, bis ein Tropfen der

Permanganatlösung in der Lösung eine deutliche Rothfärbung hervorrief. Der Endpunkt der Reaction ließ sich deutlich erkennen. Bei jedem Versuche wurden zwei Titrations ausgeführt und aus den Resultaten das Mittel gezogen. Die Resultate waren folgende:

Laufende Nummer	Angewandt, Harnsäure in Milligramm	Gefunden, Harnsäure in Milligramm
1	50	50·016
2	50	50·122
3	50	50·016
4	75	75·048
5	75	75·060
6	75	75·126
7	100	100·028
8	100	100·101
9	100	100·247
10	100	100·035

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Harnsäure in reinen Harnsäurelösungen durch Titration mit Permanganat vollkommen quantitativ bestimmt werden kann.

b) Versuche mit normalen und pathologischen Harnproben.

In der nachstehenden Tabelle sind eine Reihe von Harnsäurebestimmungen angeführt, die ich nach der Ludwig-Salkowski'schen Methode und nach der Folin'schen Methode in verschiedenen Harnproben ausgeführt habe. Die Bestimmung der Harnsäure nach Folin geschah wie folgt:

100 *cm*³ Harn wurden mit 10 g essigsaurem Ammon versetzt und dann Ammoniak tropfenweise unter Umrühren so lange hinzugefügt, bis der Harn einen schwach ammoniakalischen Geruch zeigte. Nach dreistündigem Stehen wurde filtriert, der Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von kohlen-saurem Ammon chlorfrei gewaschen — was in der Regel nach

sechs- bis achtmaligem Waschen erreicht war —, dann der Niederschlag mit etwa auf 80° C. erwärmtem destillierten Wasser vom Filter in ein Becherglas gespült, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, mit 15 cm^3 concentrirter Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1·845 versetzt und mit einer circa $\frac{n}{20}$ -Permanganatlösung titriert.

Titer der Permanganatlösung:

$$1 \text{ cm}^3 = 0\cdot0027239 \text{ g Eisen} = 3\cdot648 \text{ mg Harnsäure.}$$

Es wurde nun in 20 Harnen die Harnsäure je zweimal nach dem beschriebenen Folin'schen Verfahren und ebenso wieder paarweise nach Ludwig-Salkowski bestimmt, und in der nachstehenden Tabelle aus den Doppelbestimmungen das Mittel angeführt.

Es wurde pro Liter Harn Harnsäure in Gramm gefunden:

	Art der Harne	Harn- säure in Gramm nach Folin	Harn- säure in Gramm nach Ludwig- Salkowski	Differenz in Gramm	Differenz in Procenten
1	Normaler Harn	0·4458	0·4271	0·0187	4·19
2	Normaler Harn	0·4934	0·4732	0·0202	4·09
3	Normaler concentrirter Harn (spec. Gew. 1·0285)	0·6059	0·5730	0·0329	5·43
4	Normaler concentrirter Harn (spec. Gew. 1·029)	0·5392	0·5160	0·0232	4·30
5	Normaler Harn	0·5618	0·4840	0·0778	13·85
6	Normaler verdünnter Harn (spec. Gew. 1·016)	0·2783	0·2690	0·0093	3·34
7	Normaler verdünnter Harn (spec. Gew. 1·014)	0·2548	0·2472	0·0076	2·99
8	Normaler verdünnter Harn (spec. Gew. 1·0175)	0·3129	0·3059	0·0070	2·20
9	Normaler Harn	0·4378	0·4160	0·0218	4·98
10	Normaler concentrirter Harn (spec. Gew. 1·032)	0·7413	0·6858	0·0555	7·49
11	Fieberharn	0·7551	0·6720	0·0831	11·00
12	Fieberharn	0·6129	0·5783	0·0346	5·63

	Art der Harns	Harn- säure in Gramm nach Folin	Harn- säure in Gramm nach Ludwig- Salkowski	Differenz in Gramm	Differenz in Procenten
13	Fieberharn	0·8632	0·7828	0·0804	9·19
14	Eiweißharn	0·6275	0·5439	0·0836	13·32
15	Diabetikerharn	0·4359	0·3968	0·0391	8·97
16	Diabetikerharn	0·4454	0·3722	0·0732	16·43
17	Icterischer Harn.....	0·3502	0·3181	0·0321	9·17
18	Harn eines Thyphuskranken (Diazoreaction positiv, Spuren von Albumin und Nucleoalbumin)	0·6129	0·5780	0·0349	5·69
19	Harn eines Nephritikers	0·4870	0·4695	0·0175	3·59
20	Harn nach einem Gichtanfälle	0·7134	0·6394	0·0740	10·37

Wie aus der Tabelle hervorgeht, kommen zwar in einzelnen Fällen die Resultate nach Folin den Ergebnissen nach Ludwig-Salkowski ziemlich nahe, in der Mehrzahl der Fälle jedoch fallen die Resultate nach Folin stets höher aus als die nach Ludwig-Salkowski, und zwar ist die Differenz um so größer, je concentrirter der Harn ist. Wenn wir berücksichtigen, dass der Verlust, welchen man bei der Ludwig-Salkowski'schen Methode hat, nach Ludwigs eigener Angabe nur 2% beträgt, so kann das relativ erhebliche Plus an Harnsäure, welches nach der Folin'schen Methode namentlich in concentrirten und pathologischen Harnen gegenüber der Ludwig-Salkowski'schen Methode resultiert, wohl nur darauf zurückgeführt werden, dass entweder der Folin'sche Harnsäuretiter für die aus den Harnen abgeschiedene Harnsäure etwas zu hoch ist, oder dass durch den Zusatz des essigsauren Ammons auch geringe Mengen anderer organischer Substanzen mitfallen, die durch Permanganat ebenfalls oxydiert werden.

Nach Folins Untersuchungen kommen bei der Harnsäurefällung von den Xanthinbasen weder Xanthin und Hypoxanthin, noch Guanin in Betracht. Nach meinen Versuchen, auf die ich an anderer Stelle noch zurückkommen werde, dürften

die Xanthinbasen überhaupt nicht das Plus an Permanganat bedingen. Welche Harnsubstanzen den störenden Factor bei der titrimetrischen Harnsäurebestimmung im Harne nach Folin bilden, ist vorläufig nicht bekannt, jedenfalls aber steht die Thatsache fest, dass die Folin'sche Methode in Harnen in der Regel etwas zu hohe Resultate liefert.

Der Umstand nun, dass die aus dem Harne abgeschiedene Harnsäure nach erfolgter Oxydation mit Permanganat bis zur Rothfärbung noch weiter oxydationsfähig erscheint, indem die Rothfärbung in manchen Fällen nach einigen Minuten, häufig aber auch schon nach einer halben Minute verschwindet, welche Erscheinung beim Erwärmen sofort eintritt, hat mich veranlasst, die Oxydation in weitergehendem und stärkerem Maße durchzuführen, zu dem Zwecke, um festzustellen, ob sich nicht das Endoxydationsproduct für die quantitative Harnsäurebestimmung geeigneter erweisen würde.

Um nun bei diesen Versuchen nicht mit zu großen Flüssigkeitsmengen arbeiten zu müssen, wurden die weiteren Oxydationsversuche nicht mit $\frac{1}{20}$ -Permanganatlösung, sondern mit einer Permanganatlösung, die im Liter 8 g KMnO_4 enthielt, also mit einer circa $\frac{1}{4}$ -Permanganatlösung durchgeführt. Die Oxydationsversuche erstreckten sich aber nicht allein auf das Permanganat, sondern es wurden bei diesen Versuchen auch andere Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Wasserstoffsuperoxyd, Millon'sches Reagens herangezogen. Bei der jeweiligen Einwirkung von Permanganat, Kaliumbichromat, Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure auf Harnsäure resultierte in allen Fällen ein Körper, der mit Bromlauge relativ viel Stickstoff entwickelte; auch nach Zusatz von Millon'schem Reagens zu dem Oxydationsproducte trat eine deutliche N-Entwicklung auf. Um nun die Stickstoffentwicklung quantitativ zu verfolgen, wurden eine Reihe von Versuchen mit Hilfe des Harnstoffapparates von Hüfner durchgeführt. Der Vorgang bei den diesbezüglichen Versuchen war folgender:

Oxydationsversuche mit Permanganat.

Eine alkalische Harnsäurelösung von bekanntem Gehalte an Harnsäure wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit

einem Überschusse an Permanganatlösung in der Kochhitze oxydiert. Die Oxydation wurde als beendet angesehen, sobald nach 10 bis 12 Minuten langem Kochen der letzte Permanganatzusatz verschwand, in welchem Falle die Flüssigkeit vollkommen klar, d. h. frei von unoxydierter Harnsäure erscheint. Zu den Versuchen diente eine vollkommen chemisch reine Harnsäure, deren N-Gehalt 33.33% N betrug.

Versuch 1. 50 cm^3 einer alkalischen Harnsäurelösung enthielten 0.1494 g Harnsäure. Die verwendete Harnsäure, bezogen von einer hiesigen chemischen Fabrik, enthielt 33.33% N (Mittel von drei Analysen). Diese Lösung wurde in oben angegebener Weise oxydiert, dann auf 100 cm^3 aufgefüllt und die N-Bestimmung im Hufner'schen Apparate durchgeführt. Der von mir benützte Hufnersche Apparat fasste genau 7.218 cm^3 ; demzufolge entsprechen 7.218 cm^3 des Oxydationsproductes 0.01078 g Harnsäure $= 0.003577\text{ g}$ N; gefunden wurden 3.0 cm^3 N bei 735 mm Barometerstand und 13° C .

Das N-Volumen — auf 0° und 760 mm Barometerstand reduziert — beträgt 2.82 cm^3 N, entsprechend 3.4419 mg Stickstoff.

Vorausgesetzt, dass bei der in der beschriebenen Weise durchgeführten Oxydation der Harnsäure kein N-Verlust stattfindet, entsprechen 7.218 cm^3 der Oxydationsflüssigkeit 0.01078 g ursprünglicher Harnsäure. Nun sind volumetrisch 3.52793 mg N, oder auf N in der Harnsäure umgerechnet 32.73% N, statt 33.33% gefunden worden.

Versuch 2. Derselbe Versuch wiederholt ergab: 3.1 cm^3 N oder auf N in der Harnsäure umgerechnet:

$$33.72\% \text{ N.}$$

Aus diesen Versuchen darf wohl der Schluss gezogen werden, dass thatsächlich der gesammte N der verwendeten Harnsäure wiedergefunden wird, denn das geringe Plus oder Minus an N, welches aus den bei den beiden Versuchen erhaltenen Zahlen ersichtlich ist, lässt sich wohl nur darauf zurückführen, dass erstens bei einem so kleinen Volumen ein geringer Fehler in der Ablesung einen — in Procenten ausgedrückt — relativ erhöhten Fehler bedingt, und dass zweitens

nach Einwirkung von Bromlauge auf das saure Oxydationsproduct ein flockiger Niederschlag von Manganoxydulhydrat ausfällt, der in das Endiometerrohr theilweise aufsteigt und die absolut correcte Ablesung verhindert.

Oxydationsversuche mit Kaliumbichromat.

Ich habe die Oxydationsversuche mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in analoger Weise durchgeführt, wie die Versuche mit Permanganat, hierauf den N des Endoxydationsproductes mittels des Hufner'schen Apparates bestimmt und lasse aus meinen diesbezüglichen Versuchen eine Beleganalyse folgen.

Versuch I. 50 cm^3 einer alkalischen Harnsäurelösung, entsprechend 0.1494 g Harnsäure, wurden mit Bichromat und Schwefelsäure oxydiert, das Oxydationsproduct auf 100 cm^3 aufgefüllt, und der N mit Bromlauge bestimmt.

Abgelesen wurden: 3.05 cm^3 N (bei Reduction des Barometerstandes auf 760 mm und 0° C.). Aus diesem Ergebnisse berechnet sich ein N-Gehalt von 33.23% N in der zur Oxydation verwendeten Harnsäure.

Somit gefunden 33.23% N

Vorhanden 33.33% N.

Wenngleich die Oxydationsversuche mit Bichromat und Schwefelsäure zu dem gleichen Ergebnisse führen, wie die analogen Versuche mit Permanganat, so habe ich doch die Versuche mit doppeltchromsaurem Kali nicht weiter fortgesetzt, weil der Endpunkt der Oxydation schwieriger zu erkennen ist als bei den Oxydationsversuchen mit Permanganat. Man muss bei Verwendung von Bichromat viel länger kochen und eine weit größere Menge an Oxydationsmitteln von vorneherein zusetzen, um sicher zu sein, dass die Oxydation der Harnsäure beendet ist, weil eben ein sicherer Indicator fehlt, um den Endverlauf des Processes so beurtheilen zu können wie bei der Verwendung von Permanganat.

Oxydationsversuche mit Wasserstoffsuperoxyd.

Diese Versuche wurden aus dem Grunde nicht weiter in Betracht gezogen, weil nach der Oxydation mit H_2O_2 in saurer

Lösung der Überschuss an Wasserstoffsuperoxyd ohnehin mit Permanganat hätte entfernt werden müssen, da sonst durch die Einwirkung von Bromlauge auf das in Überschuss vorhandene Wasserstoffsuperoxyd eine Gasentwicklung auftreten würde, die die N-Bestimmung unbrauchbar gemacht hätte. Durch den Zusatz von Permanganat aber wäre es schwierig gewesen, zu beurtheilen, ob die vollständige Oxydation der Harnsäure nur auf Rechnung des Wasserstoffsuperoxyds zu setzen ist, oder ob auch der nachträgliche Zusatz von Permanganat an der Oxydation der Harnsäure betheiligt sei.

Überdies gestattet auch das H_2O_2 nicht, den Endverlauf des Processes so zu beurtheilen, wie es bei Verwendung von Permanganat der Fall ist.

Oxydationsversuche mit Millon'schem Reagens.

Die analogen Versuche mit Millon'schem Reagens ergaben, dass nicht der gesammte N des Harnsäuremolecüls bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt wird.

Fassen wir die Ergebnisse der durchgeführten Oxydationsversuche zusammen, so resultiert, dass die Oxydation der Harnsäure in saurer Lösung mit Permanganat sich für die vorliegenden Zwecke am günstigsten erwiesen hat, und wurden daher alle nachfolgenden Versuche, welche die volumetrische Bestimmung der Harnsäure zum Gegenstande haben, nur mit Permanganat durchgeführt.

Über den Verlauf der Reaction bei Einwirkung von Permanganat auf Harnsäure.

Bevor ich an die Ausarbeitung des Oxydationsverfahrens zur quantitativen volumetrischen Bestimmung der Harnsäure herangetreten bin, habe ich zunächst versucht, den Verlauf des Oxydationsprocesses festzustellen.

Zur Entscheidung der Frage, ob bei der Oxydation der Harnsäure mit Permanganat irgend welche N-Verbindungen entweichen, habe ich zunächst reine Harnsäurelösungen von bestimmtem N-Gehalte in der beschriebenen Weise mit Permanganat oxydiert und den N im Oxydationsproducte bestimmt. Ich erlaube mir, einen solchen Versuch anzuführen:

0.5076 g Harnsäure wurden mit Wasser aufgeschlämmt, mit 10 cm^3 concentrirter Schwefelsäure versetzt, hierauf mit concentrirter Permanganatlösung unter Erwärmen so lange oxydiert, bis der letzte Permanganatzusatz nach circa 10 Minuten langem Kochen verschwunden ist.

Hierauf wurde die Flüssigkeit etwas eingeeengt, mit einem Tropfen Quecksilber und 10 cm^3 concentrirter Schwefelsäure versetzt und nach circa zweistündigem Kochen der N-Gehalt nach Kjeldahl in bekannter Weise bestimmt.

In der oxydierten Harnsäure gefunden 33.22 % N
Der N-Gehalt der reinen Harnsäure beträgt 33.33 % N.

Hieraus geht also hervor, dass bei der Oxydation der Harnsäure mit Permanganat in saurer Lösung ein N-Verlust nicht erfolgt. In der Annahme, dass bei dem in Rede stehenden Oxydationsprocesse sich möglicherweise schwefelsaures Ammon bilden könne, zumal in der Literatur sich Angaben finden, welche diese Ansicht hervorrufen könnten, habe ich versucht, in dem Endoxydationsproducte etwa vorhandenes schwefelsaures Ammon durch Destillation mit Lauge quantitativ zu bestimmen. Die durchgeführten Versuche ergaben zwar, dass bei der Destillation des Endoxydationsproductes der Harnsäure mit Lauge sich thatsächlich etwas Ammoniak entwickelt, jedoch lange nicht in der Menge, als dem N-Gehalte der Harnsäure entsprechen würde. Ich lasse nachfolgend die Ergebnisse eines derartigen Versuches folgen:

50 cm^3 von einem Harnsäure - Oxydationsproducte, entsprechend 0.3314 g Harnsäure, wurden mit 50 cm^3 Lauge versetzt, destilliert, und das Destillat in titrierter Schwefelsäure aufgefangen. Die vorgelegten Cubikcentimeter Schwefelsäure entsprachen

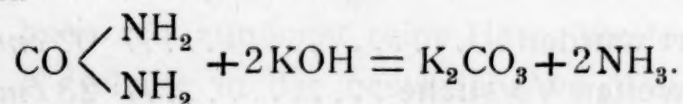
9.31 cm^3 Lauge und
1 cm^3 Lauge = 0.025708 g KOH.

Zurücktitriert wurden 7.02 cm^3 Kalilauge
Bei einem zweiten Versuche 7.23 cm^3 »
» » dritten » 7.81 cm^3 »
» » vierten » 7.48 cm^3 »

Im Mittel: 7.37 cm^3 Kalilauge. Somit wurden 9.31 minus $7.37 = 1.94 \text{ cm}^3$ Kalilauge, respective die dieser Menge entsprechende Säuremenge zur Bindung des Ammoniaks verbraucht. Nun entsprechen: 1.94 cm^3 Kalilauge $= 0.04987 \text{ g KOH} = 0.01247 \text{ g N}$; diese Stickstoffmenge ist aber nur 3.74% der Harnsäure $=$ circa 11% des Stickstoffs. Nachdem in der Harnsäure 33.33% N enthalten ist, so ist thatsächlich nur ein sehr kleiner Theil der Harnsäure, circa ein Neuntel des Stickstoffs, in Ammoniak übergeführt worden.

Erwähnenswert erscheint hierbei die Thatsache, dass man bei Einhaltung gleicher Bedingungen in Bezug auf Kochdauer und Zusatz von Lauge, respective Concentration der Lösung für ein und dieselbe Menge des Endoxydationsproductes der Harnsäure nahezu die gleichen N-Mengen im Destillate findet.

Die obigen Destillationsversuche wurden natürlich — da es sich für mich um die Bestimmung des Ammoniaks in dem vorhandenen schwefelsauren Ammoniak handelte — genau in der Weise durchgeführt, wie es bei der Kjeldahl'schen Methode üblich ist. Wurde jedoch der Rückstand neuerdings mit destilliertem Wasser verdünnt und gekocht, so entwickelte sich wiederum Ammoniak. Sobald der Inhalt des Kolbens eine für weiteres Kochen zu hohe Concentration erreicht hat, wurde abermals mit Wasser verdünnt und gekocht, wobei wiederum Ammoniakentwicklung auftrat. Diese Manipulation wurde nun so oft wiederholt, bis keine Spur von Ammoniak mehr wahrgenommen werden konnte, was für die in Verwendung genommene Harnsäuremenge, respective deren entsprechendes Oxydationsproduct nach circa 13- bis 14stündigem Kochen eingetreten ist. Alsdann konnte in dem Rückstande keine Spur von N mehr nachgewiesen werden. Die langsame und ziemlich gleichmäßige Abspaltung von Ammoniak bei den Destillationen lässt darauf schließen, dass das Ammoniak eben erst während der Destillation durch die Einwirkung der Lauge auf den Harnstoff entsteht.



Aus den angeführten Versuchen geht zunächst die Thatsache hervor, dass bei der Oxydation der Harnsäure in saurer

Lösung mit Permanganat von einer quantitativen Bildung von schwefelsaurem Ammon nicht die Rede sein könne, nachdem bei der üblichen Destillation nur 11.3% N des Harnsäure-N gefunden wurden. Des weiteren zeigen die Versuche, dass der N des Endoxydationsproductes der Harnsäure quantitativ in Ammoniak — bei Einhaltung bestimmter Bedingungen — übergeführt werden kann. Letztere Methode hat aber nur ein theoretisches Interesse, nachdem die zur vollständigen Überführung in Ammoniak erforderliche Zeit eine relativ sehr große ist, ganz abgesehen von der sonstigen Umständlichkeit des Verfahrens.

Die Thatsache, dass bei der Oxydation der Harnsäure in saurer Lösung mit Permanganat kein schwefelsaures Ammon entsteht, wurde auch dadurch erwiesen, dass zu dem unter Kühlung alkalisch gemachten und filtrierten Oxydationsproducte Nessler'sches Reagens hinzugefügt wurde. Hierbei entstand keine für Ammoniak charakteristische Färbung, respective Niederschlag, sondern es konnte nur das Auftreten eines hellgelben Niederschlages beobachtet werden, wie solcher nach Zusatz von Nessler'schem Reagens zu einer Harnstofflösung entsteht. Letztere Beobachtung steht zwar im Widerspruche mit den in der Literatur gemachten Angaben, dass Harnstoff in saurer Lösung durch Permanganat unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Stickstoff zersetzt wird;¹ einschlägige Versuche ergaben jedoch die Unrichtigkeit dieser Angaben, indem eine mit Schwefelsäure angesäuerte Harnstofflösung selbst beim Kochen durch Permanganat nicht oxydiert wird. Wurde ein Theil des Oxydationsproductes der Harnsäure mit zwei bis drei Tropfen Furfurol und etwas Salzsäure versetzt, so trat nach fünf bis zehn Minuten eine deutliche Violettfärbung auf, welche Reaction bei einer mit Schwefelsäure angesäuerten Harnstofflösung in gleicher Weise verläuft. Des weiteren wurde zur Feststellung der Identität des Endoxydationsproductes ein Theil desselben mit salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und auskrystallisieren gelassen. Gleichzeitig wurde ein Parallelversuch mit einer

¹ Béachamp, Jahresb. für Chemie, 1856, 696.

Harnstofflösung von entsprechendem Gehalte an Harnstoff, schwefelsaurem Mangan und freier Schwefelsäure durchgeführt, indem diese Lösung nach Zusatz von Phenylhydrazin ebenfalls 2 Stunden am Wasserbade gekocht und erkalten gelassen wurde. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten in beiden Fällen die gleiche Krystallform wie Phenylsemicarbazid und ergaben einen Schmelzpunkt, der zwischen 172 bis 173° C. lag. Nunmehr wurde ein anderer Theil des Endoxydationsproductes mit dem gleichen Volumen 96procentigen Alkohols versetzt, nach zweistündigem Stehen von der Hauptmenge des abgeschiedenen schwefelsauren Manganoxyduls abfiltriert, die freie Schwefelsäure, sowie der Rest der vorhandenen Sulfate mit Chlorbaryum gefällt, abfiltriert, das Filtrat auf ein kleines Volumen eingedampft, mit etwas concentrirter Salpetersäure versetzt, einige Minuten erwärmt und dann stehen gelassen. Nach mehrstündigem Stehen fielen Krystalle aus, die sich als identisch mit denen des salpetersauren Harnstoffes erwiesen.

Aus den obigen Versuchsergebnissen geht zweifellos hervor, dass das Endoxydationsproduct aus Harnstoff besteht, und war ich nunmehr bemüht, den quantitativen Verlauf des Processes festzustellen. Zu diesem Zwecke wurden genau abgewogene Harnsäuremengen in der bereits beschriebenen Weise oxydiert, nach beendeter Oxydation concentrirte Lauge portionenweise hinzugefügt, wobei man nach jedesmaligem Zusatze der Lauge das Gefäß behufs Abkühlung in ein Becherglas mit kaltem Wasser stellt. Zum Schlusse setzt man einen geringen Überschuss an Lauge hinzu, was mit Lackmuspapier leicht zu constatieren ist. In dem alkalischen Oxydationsproducte wurde nun der Harnstoff mit Bromlauge volumetrisch bestimmt. Da der Hüfner'sche Apparat aus den bereits angegebenen Gründen sich für die N-Bestimmungen im vorliegenden Falle nicht eignet, habe ich zu diesen Versuchen den Knop'schen Azotometer herangezogen. Einige Vorversuche mit diesem Apparate machten jedoch die Verwendung eines in mehreren Punkten modificierten Apparates nothwendig. Zunächst musste ein Schüttelgefäß von bedeutend größerem Volumen (circa 300 cm^3), ebenso ein größeres Gefäß zur Aufnahme der Bromlauge (circa 50 cm^3) verwendet werden. Des

weiteren habe ich auf den Hals des Schüttelgefäßes einen doppelt durchbohrten Stopfen derart anbringen lassen, dass der Stopfen etwa nur zur Hälfte in den Hals hineinragt; durch jede der beiden seitlich angebrachten Bohrungen geht ein Glasrohr, deren Enden entsprechend aufgebogen sind. Diese Einrichtung bezweckt, dass beim Schütteln keine Flüssigkeit in die Glasröhre, respective in den Verbindungsschlauch gelangt. Das obere Ende des einen Rohres ist mit einem kurzen Schlauche und gut schließendem Quetschhahne versehen, um den beim Schließen des Stoppels entstehenden Überdruck ausgleichen zu können; das andere Rohr ist mittels eines dichten Schlauches mit dem Maßrohre verbunden. Die beiden Maßröhren sind an einem Wandgestelle derart angebracht, dass sie behufs eventueller Reinigung herausgenommen, doch jederzeit in die ursprüngliche Lage genau zurückgebracht werden können. Zur genauen Ablesung sind beide Röhren in $\frac{5}{100} \text{ cm}^3$ getheilt, derart, dass je zwei entsprechende Theilstriche in einer Horizontalinie liegen; überdies ist der Hintergrund der Röhren matt geätzt. Ferner ist an dem Apparate ein Thermometer, sowie ein Aneroidbarometer für Ablesungen zwischen 730 bis 760 mm angebracht. Im übrigen ist die Arbeitsweise mit diesem Apparate¹ die gleiche, wie mit dem Knop-Wagner'schen Azotometer.

Quantitative Bestimmungen mit reiner Harnsäure.

Zu den vorliegenden Versuchen diene eine vollkommen chemisch reine Harnsäure, deren N-Gehalt 33.33% betrug.

Versuch I. 4.2978 g Harnsäure wurden in Wasser aufgeschlämmt, mit 60 cm^3 Schwefelsäure (Dichte 1.4) angesäuert, hierauf mit einer concentrirten Permanganatlösung (8 g KMnO_4 pro Liter) oxydiert, und zwar derart, dass jedesmal circa 5 cm^3 KMnO_4 -Lösung hinzugefügt wurden, bis der letzte Permanganatzusatz innerhalb viertelstündigem Kochen nicht mehr verschwand. Alsdann ist die Oxydation als beendet anzusehen, und man lässt hierauf einige Tropfen einer verdünnten Oxalsäurelösung (circa $\frac{1}{10}$) unter Umrühren so lange zufließen, bis

¹ Der Apparat wird von dem optisch-mechanischen Institute von Karl Reichert in Wien hergestellt.

die Lösung entfärbt ist oder eventuell einen schwachen rötlichen Stich noch zeigt. Das Oxydationsproduct wurde hierauf in einen Literkolben gespült, dann portionenweise concentrirte N-freie Lauge hinzugefügt, nach jedesmaligem Zusatze von etwas Lauge gekühlt, zum Schlusse alkalisch gemacht und hierauf mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Von dieser Lösung wurden verschiedene Quantitäten zur N-Bestimmung entnommen und überdies zur Controle zweimal in je 100 cm^3 der Harnstoff quantitativ als oxalsaurer Harnstoff nach der von Prof. Gottlieb (»Über die qualitative Bestimmung des Harnstoffes in den Geweben etc.«, Archiv für exp. Path. und Pharmakolog., XLII, 238) und später von Freund und Töpfer (»Über eine neue Methode der Harnstoffbestimmung im Harne«, Wiener klinische Rundschau, S. 371, 1899) vorgeschlagenen Methode bestimmt.

Zu den N-Bestimmungen wurden entnommen (bei 20° C . und 754 mm B.):

- a) 20 cm^3 der Lösung lieferten $25\cdot2\text{ cm}^3\text{ N}$,
- b) 25 cm^3 » » » $31\cdot5\text{ cm}^3\text{ N}$,
- c) 40 cm^3 » » » $50\cdot8\text{ cm}^3\text{ N}$,
- d) 20 cm^3 » » » $25\cdot3\text{ cm}^3\text{ N}$,
- e) 20 cm^3 » » » $25\cdot2\text{ cm}^3\text{ N}$.

Aus obigen Bestimmungen berechnet sich für 20 cm^3 des Oxydationsproductes im Mittel $25\cdot2\text{ cm}^3$ bei 20° C . und 754 mm B.

Auf 0° und 760 mm B. reducirt, resultieren

$$22\cdot78\text{ cm}^3\text{ N} = 28\cdot49994\text{ mg N.}$$

($1\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 0° C . und $760\text{ mm B.} = 1\cdot25104\text{ mg N.}$)

Nun enthalten 20 cm^3 des Oxydationsproductes $0\cdot085956\text{ g}$ Harnsäure, somit sind in $0\cdot085956\text{ g}$ Harnsäure gefunden worden: $0\cdot02849994\text{ g N}$, also in

$$100\text{ g Harnsäure} = 33\cdot15\text{ g N.}$$

Thatsächlich vorhanden sind $33\cdot33\%$ N, somit beträgt die Differenz $0\cdot18\%$, d. h. es wird thatsächlich nach dem beschriebenen Oxydationsverfahren der gesammte N wiedergefunden,

da die minimale Differenz nur auf einen geringen Ablesungsfehler zurückzuführen ist. Zu den Harnstoffbestimmungen wurden zweimal je 100 cm^3 des alkalisch gemachten Oxydationsproductes entnommen, und die quantitative Überführung des Harnstoffes in oxalsauren Harnstoff im wesentlichen wie folgt durchgeführt:

100 cm^3 wurden mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, eingengt, mit dem gleichen Volumen 95procentigen Alkohols versetzt, nach circa 12 Stunden die abgeschiedenen Salze filtriert, mit Alkohol harnstofffrei gewaschen (Prüfung mit Furfurol und HCl), der Alkohol auf dem Wasserbade abgedunstet, und der Rückstand mit einer gesättigten ätherischen Oxalsäurelösung versetzt. Nach 12 stündigem Stehen wurde filtriert, mit Äther oxalsäurefrei gewaschen und in dem Rückstande von oxalsaurem Harnstoff der N nach Kjeldahl bestimmt.

Gefunden	0.01434 g N ,
angewendet	$0.4298\text{ g Harnsäure}$,
gefundener N in Procenten.....	33.35% ,
berechnet N » »	33.33% .

Versuch II. 3.2460 g Harnsäure wurden in gleicher Weise oxydiert, und das Oxydationsproduct auf 500 cm^3 aufgefüllt. Es ergaben (bei 18.5° C . und 744 mm B.):

13.4 cm^3 der Lösung	$25\text{ cm}^3\text{ N}$,
20.1 cm^3 » »	$37.8\text{ cm}^3\text{ N}$,
6.7 cm^3 » »	$12.62\text{ cm}^3\text{ N}$,
13.4 cm^3 » »	$25.21\text{ cm}^3\text{ N}$,
13.4 cm^3 » »	$25.19\text{ cm}^3\text{ N}$.

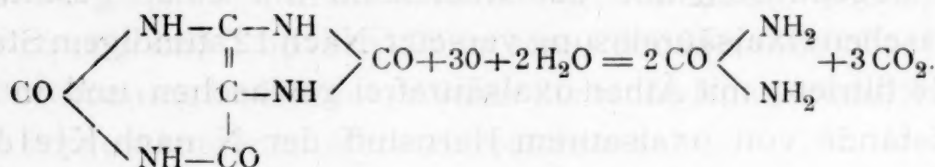
Im Mittel lieferten 13.4 cm^3 der Lösung $25.208\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 18.5° C . und 744 mm B. oder, auf 0° und 760 mm B. reducirt, $23.144\text{ cm}^3\text{ N} = 28.9541\text{ mg N}$. Nun enthalten 13.4 cm^3 der Lösung 0.086992 g Harnsäure; es ergeben somit 0.086992 g Harnsäure 0.0289541 mg N , d. i. 33.28% statt 33.33% .

Nach diesen Versuchen ist es zweifellos, dass die Harnsäure bei der Oxydation mit Permanganat in der von mir angegebenen Weise quantitativ in Harnstoff übergeführt wird

und dieser auf volumetrischem Wege **genau** bestimmt werden kann.

Der hiebei stattfindende Oxydationsprocess besteht in einer gleichzeitigen Einlagerung von Wasser und einer oxydativen Zerstörung des Complexes der drei mittleren Kohlenstoffatome. Versucht man, sich den Verlauf nacheinander vorzustellen, so muss man zuerst die Bildung von Harnstoff und dem hypothetischen $\text{CO}=\text{C}(\text{OH})-\text{COOH}$ annehmen, welcher letzterer dann sogleich zu Kohlensäure weiter oxydiert wird.

Das Endergebnis der Oxydation lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Bei der Einfachheit und Exactheit der Methode war es nun naheliegend, die Brauchbarkeit derselben für die Bestimmung der Harnsäure im Harne einer eingehenden Prüfung zu unterziehen.

Vorerst wurden eine Reihe von Versuchen angestellt, um festzustellen, welches Verfahren am geeignetsten sei, die Harnsäure aus dem Harne möglichst rein, also auch frei von Xanthinbasen zur Abscheidung zu bringen.

In erster Linie habe ich, gestützt auf die Angaben von Byasson¹ und Gellmuyden² versucht, die Harnsäure als Barytsalz zu fällen, um womöglich die Ausfällung der Harnsäure aus Harnen mit Ammonsalzen zu umgehen. Nach Gellmuyden erhält man mit reiner Harnsäure durch Füllen mit Chlorbaryum gute Resultate. Um mich hievon zu überzeugen, habe ich eine Reihe von Controlbestimmungen durchgeführt, und gestatte mir, nachstehend eine Beleganalyse anzuführen:

0.1287 g Harnsäure wurden in einem Überschusse von Lauge gelöst, hierauf die Harnsäure mit einem Überschusse von Chlorbaryum gefällt, nach vierstündigem Stehen filtriert,

¹ Byasson, Journal de pharm. et de chimie, 6, 20, 1882.

² Gellmuyden, Zeitschr. für analyt. Chemie, 31, 166, 1892.

mit verdünnter Chlorbaryumlösung so lange gewaschen, bis das Filtrat alkalifrei war. Hierauf wurde der Niederschlag in ein Becherglas gespritzt, mit concentrirter Schwefelsäure angesäuert und mit circa $\frac{1}{20}$ KMnO_4 -Lösung titriert. Es wurden 32.95 cm^3 KMnO_4 -Lösung verbraucht.

Titer der Permanganatlösung:

$$1 \text{ cm}^3 = 3.7225 \text{ mg Harnsäure.}$$

Es resultieren also nach dem Ergebnisse der Titration 0.111266 g Harnsäure, somit sind also 0.01753 g Harnsäure zu wenig gefunden worden. Thatsächlich reagiert auch das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat noch auf Permanganat, was darauf zurückzuführen ist, dass entweder etwas Harnsäure in Lösung geht oder durch Chlorbaryum nicht vollkommen ausgefällt wird. Jedenfalls fällt das Chlorbaryum die Harnsäure selbst aus reinen Harnsäurelösungen nicht vollkommen quantitativ aus. Weit ungünstiger sind die einschlägigen Versuche bei der Bestimmung der Harnsäure im Harne, wie beispielsweise folgender Versuch zeigt:

100 cm^3 eines neutralisierten Harnes wurden mit 5 cm^3 zehnpromentiger Chlorbaryumlösung versetzt, der Niederschlag filtriert, mit verdünnter Chlorbaryumlösung gewaschen, hierauf in ein Becherglas gespritzt, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Permanganatlösung oxydiert, und der Stickstoff in der angegebenen Weise volumetrisch bestimmt.

Es wurden nur $2 \text{ cm}^3 \text{ N}$ gefunden.

Von demselben Harne (je 100 cm^3) wurde die Harnsäure nach Folin bestimmt und überdies in einer zweiten Probe die Harnsäure nach Folin abgeschieden und der N volumetrisch bestimmt. Es resultierten folgende Zahlen:

Harnsäure nach Folin 0.4934 g pro Liter Harn.

Harnsäure volumetrisch $13.6 \text{ cm}^3 \text{ N}$ bei 18° C. und 740 mm B. , entsprechend 0.4643 g Harnsäure pro Liter Harn.

Aus den Versuchen geht hervor, dass Chlorbaryum die Harnsäure aus Harnen nur in minimalen Mengen fällt, und thatsächlich konnte im Filtrate des Chlorbaryumniederschlages Harnsäure durch Zusatz von essigsaurem Ammon nach circa 24stündigem Stehen quantitativ bestimmt werden. Nun ist

zwar Gellmuyden bei der Fällung der Harnsäure in Harnen mit Chlorbaryum ebenfalls zu nicht ganz befriedigenden Ergebnissen gelangt, aber während ich nur Bruchtheile der Harnsäure wiederfinde, sind die Differenzen zwischen der gefundenen und thatsächlich vorhandenen Harnsäure geradezu als minimal gegenüber meinen Ergebnissen zu bezeichnen. Die Ursache dieser großen Differenzen dürfte darauf zurückzuführen sein, dass Gellmuyden den N in dem Chlorbaryumniederschlage bestimmt und hieraus die Harnsäure berechnet hat, während ich den nach erfolgter Oxydation des Chlorbaryumniederschlages resultierenden N volumetrisch bestimmt habe. Es ist nun zweifellos, dass Chlorbaryum außer Harnsäure noch andere N-hältige Substanzen fällt, welche Thatsache auch dadurch festgestellt erscheint, dass bei der Titration des ausgewaschenen Chlorbaryumniederschlages mit Permanganat weit mehr Permanganat verbraucht wird, als für die aus derselben Harnmenge mit essigsaurem Ammon nach Folin abgeschiedene Harnsäure. Wenn man nun erwägt, dass die volumetrische Bestimmung der Harnsäure im Chlorbaryumniederschlage nur sehr wenig Harnsäure ergibt, dass aus dem Filtrate des Chlorbaryumniederschlages die Harnsäure mit essigsaurem Ammon quantitativ ausfällt, dass ferner der Chlorbaryumniederschlag einen relativ hohen Oxydationswert zeigt und dass endlich Gellmuyden unvergleichlich mehr Stickstoff findet, als auf volumetrischem Wege resultiert, so liegt die Annahme nahe, dass durch den Zusatz von Chlorbaryum zu Harnen auch andere organische, insbesondere N-Substanzen ausfallen, die, zum Unterschiede von der Harnsäure, sich nicht durch Oxydation in Harnstoff überführen lassen.

Meine weiteren Versuche erstreckten sich auf die Abscheidung der Harnsäure mittelst Chlorammon und schwefelsaurem Ammon in verschiedenen Harnproben. Die Resultate waren jedoch nicht gleichmäßig befriedigende. Hingegen hat sich das von Folin in Vorschlag gebrachte essigsaure Ammon in jeder Hinsicht bewährt, da einerseits die in Harnen hauptsächlich in Betracht kommenden Xanthinbasen nicht gefällt, anderseits Eiweiß und Zucker die Fällung der Harnsäure gar nicht beeinflussen. Überdies ist nach dem Versetzen des Harnes

mit essigsaurem Ammon die Harnsäure in der Regel nach $2\frac{1}{2}$ stündigem Stehen vollkommen abgeschieden.

Ich gestatte mir nunmehr auf Grund zahlreicher vergleichender Versuche, die volumetrische Bestimmung der Harnsäure in folgender Ausführung zu empfehlen:

Es werden — je nach der Concentration des Harnes — 50 bis 200 cm^3 Harn zur Bestimmung der Harnsäure verwendet. Die Methode gestattet auch schon in 50 cm^3 Harn, den Gehalt an Harnsäure genau quantitativ festzustellen, jedoch empfiehlt es sich, bei stark verdünnten Harnen 100 bis 200 cm^3 Harn für die Bestimmung zu verwenden. Der Harn soll klar sein, daher müssen Urate durch Erwärmen in Lösung gebracht, etwaige sonstige suspendierte Bestandtheile durch Filtration entfernt werden. Je nach der verwendeten Harnmenge setzt man 5 bis 20 g festes essigsaures Ammon hinzu, rührt mit einem Glasstabe bei Zimmertemperatur so lange um, bis sich das essigsaure Ammon gelöst hat, was in der Regel in wenigen Minuten erfolgt. Hierauf fügt man zu dem Harn vorsichtig einige Tropfen Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit einen schwachen Ammoniakgeruch zeigt. Ein größerer Ammoniakzusatz hat zwar auf die Fällung der Harnsäure keinen Einfluss, es empfiehlt sich aber ein Mehrzusatz von Ammoniak aus dem Grunde nicht, weil die ausgefällten Phosphate die Schnelligkeit der Filtration beeinträchtigen und das nachherige Auswaschen des Niederschlages umständlicher vonstatten geht.

Nunmehr lässt man den Inhalt des Becherglases $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden stehen, während welcher Zeit mit dem Glasrohre öfters umgerührt wird. Hierauf wird filtriert, am besten durch ein Schleicher'sches Filter, und der Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammon ausgewaschen. Vorerst muss aber auch das Becherglas mit kohlensaurem Ammon wiederholt ausgespült und diese Flüssigkeit durch das Filter gegossen werden, damit der gesamte Harnsäureniederschlag quantitativ auf das Filter gebracht werde. Um nun die letzten Spuren des Harnsäureniederschlages aus dem Becherglase zu entfernen, benützt man mit Vortheil einen Glasstab mit Gummikappe, mit dessen Hilfe die Wände des Becherglases mit der kohlen-sauren Ammonlösung abgespült werden.

Sobald der gesammte Niederschlag sich auf dem Filter befindet, wird derselbe mit kohlensaurem Ammon so lange ausgewaschen, bis eine mit Salpetersäure angesäuerte Probe des Filtrates auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Chlorreaction zeigt, was in der Regel nach sechs- bis achtmaligem Auswaschen erreicht ist. Hierauf breitet man das Filter auf ein entsprechend großes Uhrglas aus, spritzt den Niederschlag mit warmem Wasser quantitativ in ein Becherglas, fügt alsdann behufs Entfernung des überschüssigen kohlensauren Ammons und des an der Harnsäure gebundenen Ammons circa $\frac{1}{10}$ g (bei Verwendung von 200 cm^3 Harn etwa $\frac{2}{10}$ g) chemisch reine (also N-freie) Magnesia hinzu, erhält das Ganze unter wiederholtem Umrühren etwa eine halbe bis dreiviertel Stunden im Kochen und überzeugt sich von der Abwesenheit des Ammoniaks, indem man etwas befeuchtetes rothes Lackmuspapier den Dämpfen aussetzt. Tritt keine Spur einer Blaufärbung ein, dann ist sämtliches Ammoniak entwichen. Nunmehr wird der Inhalt des Becherglases mit 10 cm^3 reiner Schwefelsäure (1.4 Dichte) angesäuert und nach erfolgter Lösung des Magnesiumoxyds cubikcentimeterweise Permanganatlösung (etwa 8 g KMnO_4 pro Liter) unter andauerndem Erwärmen zugesetzt. Bei dieser Operation wird das Becherglas mit einem passenden Uhrglase bedeckt, um bei der eintretenden Kohlensäureentwicklung Verluste durch Spritzen zu vermeiden; der allmähliche Zusatz der Permanganatlösung während des Kochens erfolgt daher am besten so, dass man mittelst einer Pipette die Permanganatlösung längs der Wand des Becherglases hinzufließen lässt. Die ersten Cubikcentimeter Permanganat verschwinden in der Regel schnell, später tritt die Entfärbung langsamer ein; als beendet ist die Reaction anzusehen, wenn nach viertelstündigem anhaltenden Erwärmen, respective mäßigem Kochen der letzte Permanganatzusatz nicht mehr verschwindet. Bei Verwendung von 100 cm^3 Harn genügen nach den bisherigen Versuchen in der Regel 5 bis 10 cm^3 der Permanganatlösung von oben angegebener Concentration. Der nach circa viertelstündigem Kochen verbleibende Permanganatrest wird vortheilhaft durch tropfenweisen Zusatz von Oxalsäurelösung entfernt. Nunmehr lässt man das Becherglas durch Einstellen in kaltes Wasser

erkalten, bringt in das Gefäß etwas Lackmuspapier und fügt hierauf concentrirte Lauge cubikcentimeterweise unter weiterem Kühlen und Umrühren solange vorsichtig hinzu, bis das Lackmuspapier alkalische Reaction anzeigt. Hierauf wird der Inhalt des Becherglases quantitativ in das Schüttelgefäß des Azotometers gespült, dann gibt man in das kleine Hartgummigefäß 20 bis 25 cm^3 Bromlauge¹ und bringt dieses Gefäß am besten mittelst einer Pinzette so vorsichtig in das Schüttelgefäß hinein, dass keine Vermengung der beiden Flüssigkeiten statthat. Nunmehr füllt man die Messröhren mit Wasser, setzt den Gummistopfen, der durch einen Vacuumschlauch mit dem einen Maßrohre verbunden ist, so auf das Schüttelgefäß, dass die Lage des Stopfens sich bei dem später zu erfolgenden Schütteln des Gefäßes nicht ändern kann, da dies einen Fehler in der Bestimmung nach sich ziehen würde. Sobald beide Flüssigkeitssäulen in den Röhren dasselbe Niveau zeigen, wird das freie Schlauchende am Gummistopfen durch einen passenden Quetschhahn vorsichtig geschlossen, und hierauf der Wasserstand im Messrohre genau abgelesen. Hierauf wird das Schüttelgefäß so geneigt, dass beide Flüssigkeiten sich mischen, wobei sofort eine lebhafte Gasentwicklung eintritt. Man lässt alsdann in dem Maße, als die Flüssigkeit in dem einen Rohre steigt, durch das unten mit Quetschhahn versehene Ausflussrohr Wasser so abfließen, dass das Wasser in diesem Rohre um 1 bis 2 cm^3 höher steht, als in dem anderen Rohre.² Sobald die starke Gasentwicklung etwas nachgelassen hat, schüttelt man das Gefäß durch einige Minuten mit der Vorsicht, dass die beiden aufgebogenen Glasenden entgegengesetzt dem Flüssigkeitsspiegel sich befinden, wobei man zweckmäßig das Gefäß, um jede Erwärmung von außen zu vermeiden, an dem um den Hals des Gefäßes angebrachten Gummiringe festhält. Sobald keine Gasentwicklung mehr wahrnehmbar ist, was in der Regel nach circa fünf Minuten der Fall ist, überlässt man das

¹ 80 g Natronhydrat und 25 g Brom pro Liter.

² Stellt man nach beendeter Gasentwicklung beide Flüssigkeiten auf gleiches Niveau ein, so bildet sich nach erfolgter Abkühlung im Schüttelgefäße ein etwas luftverdünnter Raum, wodurch ein Niveauunterschied in beiden Röhren eintritt.

Schüttelgefäß durch circa zehn Minuten der Ruhe, nach welcher Zeit der Temperatúrausgleich erfolgt.¹ Nunmehr stellt man das Wasser in den Röhren auf gleiches Niveau ein und liest den Wasserstand ab.² Die Differenz zwischen den vor dem Beginne und nach dem Abschlusse des Versuches constatirten Ablesungen ergibt die Anzahl der entwickelten Cubikcentimeter Stickstoffgas. Man liest hierauf Temperatur und Barometerstand ab und entnimmt aus der — der Bequemlichkeit wegen an dem Apparate angebrachten — Tabelle das Gewicht eines Cubikcentimeters N bei der abgelesenen Temperatur und Barometerstand. Dieses Gewicht mit der Anzahl der entwickelten N multipliciert, ergibt die Milligramme Stickstoff, diese mit drei multipliciert (100 Theile Harnsäure enthalten 33·33 Theile N) ergibt die Milligramme Harnsäure in der zur Untersuchung entnommenen Harnmenge, woraus sich der Harnsäuregehalt pro Liter Harn einfach berechnen, respective aus einer Tabelle direct entnehmen lässt.

Beispiel. Aus 100 cm^3 Harn wurde die Harnsäure abgeschieden, der Niederschlag in der angegebenen Weise oxydiert, und der Stickstoff im Oxydationsproducte volumetrisch bestimmt.

N-Volumen: 13·6 cm^3 bei 18° C. und 747 mm B.

1 cm^3 N bei 18° C. und 747 mm B. = 1·138 mg N.

Demnach sind 13·6 cm^3 N = 15·4768 mg N, oder auf Harnsäure berechnet:

$$15·4768 \times 3 = 46·4304 \text{ mg Harnsäure}$$

in 100 cm^3 Harn.

Pro Liter Harn resultieren 0·4643 g Harnsäure.

Ich habe eine große Zahl von vergleichenden Harnsäurebestimmungen in diversen normalen und pathologischen Harnproben durchgeführt, und zwar nach der neuen volumetrischen

¹ Versuche haben ergeben, dass selbst nach halbstündigem weiteren Stehen die Differenz höchstens $\frac{1}{10} cm^3$ in der Ablesung beträgt, so dass ein zehn Minuten langes Stehen vollkommen genügt.

² Nach beendigter Ablesung wird der Gummistopfen, ebenso das Schüttelgefäß sorgfältig gereinigt.

Methode und nach den Methoden von Ludwig-Salkowski und Folin. Bei jeder Harnprobe wurde die Harnsäure je zweimal nach der volumetrischen Methode und ebenso wieder paarweise nach Ludwig-Salkowski und Hopkins-Folin bestimmt und aus den Doppelbestimmungen das Mittel berechnet.

Nachstehende Tabelle enthält eine Reihe von Beleganalysen.

Um die Exactheit der volumetrischen Methode auch noch auf anderem Wege zu erweisen, wurden verschiedene Harnproben mit Natronlauge versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und in einer abgemessenen Menge des Filtrates die Harnsäure volumetrisch bestimmt. Hierauf wurde zu einer anderen abgemessenen Portion des alkalischen Harnes eine genau gewogene Menge einer absolut chemisch reinen Harnsäure hinzugefügt, die Harnsäure durch Umrühren in Lösung gebracht, alsdann wiederum mit essigsaurem Ammon abgeschieden, oxydiert und der N volumetrisch bestimmt.

Versuch I. Die volumetrische Bestimmung der Harnsäure in 100 cm^3 eines alkalisch gemachten Harnes ergab:

13.3 cm^3 N bei 20° C. und 744 mm B.

Zu 150 cm^3 dieses alkalisch gemachten Harnes wurden hinzugefügt 0.1666 g Harnsäure.

In der aus diesen 150 cm^3 Harn abgeschiedenen Harnsäure wurden gefunden:

61.8 cm^3 N bei 20° C. und 744 mm B.

1 cm^3 N = 1.118 mg N.

Auf die zugesetzte Harnsäuremenge entfallen 61.8—13.3 = 48.5 cm^3 N, entsprechend 54.2230 mg N oder auf Harnsäure berechnet 0.162669 g Harnsäure. Im Filtrate des mit essigsaurem Ammon zur Abscheidung der Harnsäure versetzten Harnes konnte nach dem Ansäuern mit Salzsäure und weiterem Zusatze von essigsaurem Ammon selbst nach mehrstündigem Stehen keine Spur einer Harnsäureabscheidung constatiert werden.

Laufende Nummer	Harnsäure in Gramm pro Liter nach Ludwig-Salkowski	Harnsäure in Gramm pro Liter nach Hopkins-Folin	Volumetrische Methode					Bemerkungen
			Verwendete Harnmenge in Cubikcentimetern	N-Volumen in Cubikcentimetern	Abgelesene Temperatur und Barometerstand	Harnsäure in Gramm, volumetrische Methode	Differenz der volumetrischen Bestimmung gegenüber Ludwig	
1	0.4732	0.4934	100	13.6	18° C., 747 B.	0.4643	-1.90/0	} Endpunkt nach Hopkins-Folin schwer zu erkennen.
2	0.5748	0.7187	100	18.05	25.5 740	0.5883	+2.3	
3	0.3680	0.4359	100	11.5	18 758	0.37793	+2.7	
4	0.5160	0.5392	100	15.28	18 758	0.5240	+1.5	
5	0.3172	0.3502	100	9.4	19 737	0.3129	-1.3	
6	0.3169	0.3518	200	18.8	19 737	0.3129	-1.3	
7	0.4163	0.4378	100	12.66	19 737	0.4216	+1.3	
8	0.2904	0.3006	50	4.35	18 740	0.2970	+2.3	
9	0.2690	0.2783	100	7.04	18 740	0.2758	+2.5	
10	0.5733	0.6059	100	17.8	22 754	0.5993	+4.5	
11	0.6729	0.7551	100	20.52	22 754	0.6894	+2.4	
12	0.5447	0.6275	100	27.33	21.5 740	0.5720	+5.0	
13	0.3601	0.4454	100	11	21.5 740	0.3633	+0.9	
14	0.4842	0.5136	100	14.62	20 748	0.4930	+1.8	
15	0.5784	0.6129	100	17.6	19 752	0.5988	+3.5	
16	0.8126	nicht bestimmt	50	12.16	18 740	0.8304	+2.2	
17	0.7308	"	100	22.27	20 748	0.7512	+2.8	
18	0.6946	"	100	21	23 753	0.7064	+1.7	

Versuch II. Die volumetrische Bestimmung der Harnsäure in 100 cm^3 eines alkalisch gemachten Harnes ergab:

11.2 cm^3 N bei 18° C. und 747 mm B.

Zu 100 cm^3 dieses alkalisch gemachten Harnes wurden hinzugefügt 0.1046 g Harnsäure.

In der aus diesen 100 cm^3 Harn abgeschiedenen Harnsäure wurde gefunden:

Harnsäure volumetrisch 42.3 cm^3 N bei 18° C. und 747 mm B.

Somit als Differenz des Stickstoffes gefunden:

31.1 cm^3 bei 18° C. und 747 mm B. =

$31.1 \times 0.003395 = 0.1055 \text{ g Harnsäure.}$

Thatsächlich zugefügt .. 0.1046 g »

Differenz 0.0009 g Harnsäure.

Aus vorstehenden Beleganalysen ergibt sich, dass die neue volumetrische Methode für die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harne vollkommen geeignet ist und an Exactheit von keiner der üblichen Methoden übertroffen wird.

Was die Differenzen der volumetrischen Methode gegenüber der Ludwig-Salkowski'schen Methode betrifft, so ist aus vorstehend angeführter Tabelle ersichtlich, dass meine Methode — wenn man das Mittel aus allen Differenzen zieht — gegenüber dieser ein Plus von 2% ergibt. Dies steht in vollständiger Übereinstimmung mit Ludwig's eigener Angabe, dass nach seiner Methode von abgewogenen Harnsäuremengen circa 2% der Bestimmung entgehen.

Die Formel für die Berechnung der Harnsäure aus dem abgelesenen N-Volumen lautet:

$$X = V \frac{3(b-w) 1.2540}{760(1 + 0.00366 t)},$$

wobei X die Harnsäuremenge in Milligrammen, V die abgelesenen Cubikcentimeter Stickstoff, b den Barometerstand, t die Temperatur und w die dieser Temperatur entsprechende Tension des Wasserdampfes bedeuten.

Zur Vereinfachung liegt dem Apparate nachstehende Tabelle¹ bei, welche die Benützung der Formel überflüssig macht, indem man die Zahl der abgelesenen Cubikcentimeter Stickstoff mit dem Factor der Tabelle, welcher dem beobachteten Drucke und der Temperatur entspricht, multipliciert und so direct die Milligramme Harnsäure pro Liter Harn erhält.

Voraussetzung ist selbstverständlich, dass 100 cm^3 Harn verwendet wurden. Wurde eine andere Harnmenge — etwa $n\ cm^3$ — in Arbeit genommen, so ist das Resultat mit $\frac{100}{n}$ zu multiplicieren.

Vorstehende Untersuchungen lassen sich in Kürze wie folgt zusammenfassen: Durch eine vergleichende Untersuchung über die Exactheit der bisher üblichen Bestimmungsmethoden der Harnsäure wird erwiesen, dass die Hopkins-Folin'sche Methode bei reinen Harnsäurelösungen und bei verdünnten Harnen vollkommen befriedigende Resultate liefert, dagegen bei concentrirten und pathologischen Harnen meistens zu hohe Werte ergibt. Hierdurch wurde eine Untersuchung über die Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel (Permanganat, Bichromat, Wasserstoffsuperoxyd, Millon'sches Reagens) auf Harnsäure veranlasst, deren wesentlichstes Resultat ist, dass unter bestimmten Bedingungen die Harnsäure durch Permanganat in saurer Lösung quantitativ in Harnstoff übergeführt wird, ohne dass dieser einen Zerfall in Ammoniak und Kohlensäure erleidet. Hierauf gründet Verfasser eine neue Bestimmung der Harnsäure, mit specieller Berücksichtigung der Harnsäurebestimmung im Harn.

Für letztere Zwecke wird nach Folin die Harnsäure durch essigsaures Ammon abgeschieden, das Ammoniak durch Kochen mit Magnesia entfernt, der Rückstand nach dem beschriebenen Verfahren mit Permanganat oxydiert und aus dem

¹ Zwischen den in der Tabelle berücksichtigten Barometerständen und Temperaturen liegende Werte können durch Interpolation leicht berechnet werden.

Tabelle zur Harnsäurebestimmung.

1 cm^3 Stickstoff entspricht Grammen Harnsäure im Liter.Bei Entnahme von 50 oder 200 cm^3 sind die Zahlen mit 2, respective $\frac{1}{2}$ zu multiplicieren.

Barometer- stand	10°	12°	14°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	25°
700	0.0330	0.0327	0.0324	0.0321	0.0320	0.0318	0.0317	0.0315	0.0313	0.0312	0.0310	0.0307
2	331	328	325	322	320	319	317	316	314	313	311	308
4	332	329	326	323	321	320	318	317	315	314	312	309
6	333	330	327	324	322	321	319	318	316	315	313	310
8	334	331	328	325	323	322	320	319	317	316	314	311
710	335	332	329	326	324	323	321	320	318	317	315	311
2	336	333	330	327	325	324	322	320	319	317	316	312
4	337	334	331	328	326	325	323	321	320	318	317	313
6	338	335	332	329	327	326	324	322	321	319	317	314
8	339	336	333	330	328	326	325	323	322	320	318	315
720	340	337	334	331	329	327	326	324	323	321	319	316
2	341	338	335	332	330	328	327	325	323	322	320	317
4	342	338	335	332	331	329	328	326	324	323	321	318
6	342	339	336	333	332	330	329	327	325	324	322	319
8	343	340	337	334	333	331	329	328	326	325	323	320

Barometer-stand	10°	12°	14°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	25°
730	0·0344	0·0341	0·0338	0·0335	0 0334	0·0332	0 0330	0·0329	0·0327	0·0326	0·0324	0·0320
2	345	342	339	336	335	333	331	330	328	326	325	321
4	346	343	340	337	335	334	332	331	329	327	326	322
6	347	344	441	338	336	335	333	332	330	328	327	323
8	348	345	342	339	337	336	334	332	331	329	328	324
740	349	346	343	340	338	337	335	333	332	330	329	325
2	350	347	344	341	339	338	336	334	333	331	329	326
4	351	348	345	342	340	338	337	335	334	332	330	327
6	352	349	346	343	341	339	338	336	335	333	331	328
8	353	350	347	344	342	340	339	337	335	334	332	329
750	354	351	348	345	343	341	340	338	336	335	333	330
2	355	352	349	346	344	342	341	339	337	336	334	331
4	356	353	350	347	345	343	341	340	338	337	335	332
6	357	354	350	347	346	344	342	341	339	338	336	332
8	358	355	351	348	347	345	343	342	340	338	337	333
760	359	356	352	349	348	346	344	343	341	339	338	334
2	360	356	353	350	349	347	345	344	342	340	338	335
4	361	357	354	351	350	348	346	344	343	341	339	336
6	362	358	355	352	350	349	347	345	344	342	340	337
8	363	359	356	353	351	350	348	346	345	343	341	338
770	364	360	357	354	352	351	349	347	346	344	342	339

entstandenen Harnstoff der Stickstoff durch Bromlauge in einem Azotometer ausgetrieben.

Die Messung des entwickelten Stickstoffes lässt den Harnsäuregehalt direct berechnen. Die Anwendbarkeit der Methode wurde durch Beleganalysen von Harnsäurelösungen von bestimmtem Gehalte und durch Bestimmungen von Harnsäure in verschiedenen Harnen erwiesen, wo diese Resultate gut mit den nach Ludwig-Salkowski erhaltenen übereinstimmten.

Über eine schnelle und exacte Methode zum Nachweis von Quecksilber im Harn

von

Dr. Adolf Jolles,

Docent am k. k. Technologischen Gewerbemuseum in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. März 1900.)

In Anbetracht des Umstandes, dass es bei den physiologischen und pathologischen Harnuntersuchungen auf Quecksilber hauptsächlich darauf ankommt, die Anwesenheit oder Abwesenheit von Quecksilber unzweideutig zu erweisen, und dass ferner im Falle einer quantitativen Bestimmung die geringe Menge Quecksilber, welche sich im Harn überhaupt vorzufinden pflegt, die gewichtsanalytische Bestimmung einigermaßen unsicher erscheinen lässt, habe ich mich veranlasst gefunden, die seinerzeit publicierte Methode¹ in mehreren Punkten wesentlich zu vereinfachen.

Eine Unzukömmlichkeit des früheren Verfahrens ist die Verwendung des gekörnten Goldes, welches erst zu diesem Zwecke hergestellt werden muss. Nun ist die Herstellung der feinen Goldkörner ein Vorgang, dessen einzelne Factoren man nicht ganz in der Hand hat, so dass es nicht immer gelingt, die Goldkörner in jener Form zu erhalten, dass man später durch Plattdrücken derselben Goldplättchen von der nöthigen Oberflächenbeschaffenheit erhält. Überdies musste dieses Gold behufs Erzielung einer möglichst großen Oberfläche im Mörser in der Form dünner Plättchen gedrückt werden, welche bei längerem Gebrauche abzubröckeln beginnen, so dass mit der Zeit ein Verlust an Gold unvermeidlich wird. Überdies haben

¹ Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Classe; Bd. CIV, Abth. II. b, Juli 1895.

Versuche ergeben, dass das elektrolytisch abgeschiedene Gold, wie es z. B. bei vergoldeten Elektroden in Verwendung steht, in Bezug auf Amalgamierungsfähigkeit gleich verwendbar wie das gekörnte Gold ist. Auf Grund dieser Erfahrung wurde zur Amalgamierung ein elektrolytisch vergoldetes Platinblech verwendet, welches durch seine handliche Form, sowie durch die große Oberfläche, trotz welcher nur eine relativ minimale Goldmenge nothwendig war, eine wesentliche Vereinfachung und Verbilligung des Verfahrens erzielt.

In der weiteren Ausführung wurde die Modification angebracht, dass statt der bekannten Zinnchlorürreaction als Reagens zum Nachweise des Quecksilbers Schwefelwasserstoffwasser angewendet wurde, eine Reaction, die an Empfindlichkeit und Deutlichkeit diejenige mit Zinnchlorür noch übertrifft.

Eben dieselbe Reaction mit Schwefelwasserstoffwasser dient zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn. Das Verfahren ist ein colorimetrisches, wie solche bereits von mehreren Autoren¹ in Vorschlag gebracht wurden, und besteht in der Vergleichung von aus dem Harn dargestellten Quecksilberlösungen mit Lösungen von bekanntem Quecksilbergehalte, welche letztere im Interesse der Genauigkeit unter absolut gleichen Bedingungen hergestellt werden mussten, wie die aus dem Harn gewonnenen Quecksilberlösungen.

Bei den geringen Quecksilbermengen, die sich erfahrungsgemäß im Harn vorzufinden pflegen, erscheint eine colorimetrische Bestimmung — unter Voraussetzung der Einhaltung aller erforderlichen Vorsichtsmaßregeln — zuverlässiger als eine gewichtsanalytische Bestimmung, wo die gefundene kleine Gewichtsmenge als Differenz zweier relativ großer Gewichte auftritt, so dass ein eventueller sehr geringer Wägungsfehler auf das Resultat einen bedeutenden Einfluss haben muss.

Qualitativer Nachweis des Quecksilbers.

100 bis 150 cm^3 Harn werden mit circa 5 bis 10 cm^3 concentrirter Salzsäure versetzt, erwärmt, hierauf portionenweise

¹ Nachweis und Bestimmung des Quecksilberdampfes in der Luft. Von Kunkel und Fessel (Verhandlungen der physik.-med. Gesellschaft, Würzburg 1899, 33, 1).

chlorsaures Kali bis zur Gesamtmenge von circa 1.5 bis 2 g hinzugefügt, und die Flüssigkeit so lange im schwachen Kochen erhalten, bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar ist. Hierauf wird das Gefäß mit heißem destilliertem Wasser bis zum ursprünglichem Volumen aufgefüllt, und dann das galvanisch vergoldete Platinwellblech¹ mittels eines Platindrahtes, welcher durch zwei in der Platte angebrachte Ösen durchgezogen ist, eingesenkt, das Gefäß auf dem Drahtnetze mäßig erwärmt, 30 cm³ Zinnchlorürlösung² zugesetzt und das Erwärmen durch eine Viertelstunde fortgesetzt. Hierauf wird das vergoldete Platinwellblech — oder kurz die Platte genannt — herausgenommen, zuerst unter der Wasserleitung und dann mit destilliertem Wasser abgespült. Alsdann wird die Platte über einem entsprechend großen Uhrglase oder noch besser über eine möglichst flache, mit Ausguss versehene Schale gehalten, mit warmer verdünnter Salpetersäure abgespritzt, in die Salpetersäure gelegt, so dass sie allseitig von dieser bespült ist, und eventuell noch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nunmehr wird die Platte mit einer geringen Menge destilliertem Wasser abgespritzt, die salpetersaure Lösung für sich weiter auf dem Wasserbade eingedampft, und zwar bis auf ein Volumen von 2 bis 3 cm³. Diese Flüssigkeit wird in ein Reagensglas übergeleert und entweder mit dem gleichen Volumen einer Zinnchlorürlösung oder noch besser mit 2 bis 3 cm³ frisch hergestelltem Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Bei Gegenwart von Quecksilber entsteht im ersteren Falle eine deutliche Trübung, im letzteren Falle eine deutlich wahrnehmbare Braungelbfärbung.

Die unterste Grenze dieser Probe liegt bei Verwendung von Zinnchlorür bei

0.00016 g Hg für 100 cm³ Harn

¹ Zu diesem Zwecke eignen sich die von W. C. Heraeus in Hanau hergestellten Platinwellblech-Elektroden (circa 5 cm lang, circa 5 cm breit). Übrigens leistet ein vergoldetes Platinblech, welches leicht erhältlich ist, dieselben Dienste.

² 40 g Zinn werden in concentrirter Salzsäure unter Erwärmen gelöst und die verdampfte Salzsäure solange ergänzt, bis sämtliches Zinn gelöst ist. Alsdann wird die Lösung mit etwas destilliertem Wasser verdünnt, filtriert und auf 300 cm³ aufgefüllt.

und bei Verwendung von Schwefelwasserstoffwasser bei

0.000066 g für 100 cm^3 Harn.

Quantitative Quecksilberbestimmung.

Princip der Methode.

Das Princip der Methode beruht auf den Gelbfärbungen, welche durch Schwefelwasserstoffwasser in sehr verdünnten Quecksilberlösungen entstehen, und auf der colorimetrischen Feststellung des Gehaltes an Quecksilber durch den Vergleich mit Lösungen von bekanntem Quecksilbergehalte. Bei derartigen Bestimmungen ist es aber von Wichtigkeit, unter absolut gleichen Bedingungen zu arbeiten, d. h. man muss die Vergleichslösungen in dieselben Quecksilberverbindungen überführen, wie sie bei der zu untersuchenden Lösung zum Zwecke der colorimetrischen Bestimmung erhalten wird. Dies wird dadurch erreicht, dass man abgemessene Mengen von Sublimatlösungen von bekanntem Gehalte an Quecksilber mit Salpetersäure eindampft und auf bestimmte Volumina auffüllt.

Nachdem die Anwendung des metallischen Quecksilbers besonders beim Abwägen minimaler Quantitäten eine etwas umständliche Procedur ist, wurde zunächst untersucht, ob es möglich sei, aus dem viel handlicheren und ganz rein erhältlichen Sublimat durch Eindampfen mit Salpetersäure das Chlor soweit zu verdrängen, dass ein störender Einfluss auf die colorimetrische Bestimmung ausgeschlossen ist. Zu diesem Zwecke wurden zwei Lösungen hergestellt von genau gleichem Quecksilbergehalte, die eine durch Auflösen einer bestimmten Quecksilbermenge in Salpetersäure und darauffolgendes entsprechendes Verdünnen, die andere durch Auflösen der äquivalenten HgCl_2 -Menge in Wasser, Eindampfen mit Salpetersäure und Auffüllen auf dasselbe Volumen. Zahlreiche vergleichende colorimetrische Bestimmungen gaben ganz gleiche Farbenintensität, wodurch also die Verwendbarkeit der Sublimatlösung zur Herstellung der Vergleichslösung auf dem angegebenen Wege zweifellos dargelegt ist.

Experimenteller Theil.

Für die Versuche diene eine Sublimatlösung, die durch Auflösen von 2.0504 g Sublimat in 500 cm^3 destilliertem Wasser hergestellt wurde.

50 cm^3 dieser Lösung wurden mit destilliertem Wasser verdünnt und auf 500 cm^3 aufgefüllt.

Diese 500 cm^3 entsprechen 0.20504 g HgCl_2 .

Von dieser Lösung wurden 50 cm^3 entnommen und auf 500 cm^3 gebracht.

100 cm^3 dieser Lösung enthalten 4.1008 mg HgCl_2 (Lösung I). 100 cm^3 der Lösung I wurden in ein der Goldplatte entsprechendes Becherglas gebracht, mit circa 200 cm^3 destilliertem Wasser versetzt, dann circa 10 cm^3 concentrirte Salzsäure hinzugefügt,¹ die Wellblechplatte eingesenkt, 30 cm^3 der Zinnchlorürlösung hinzugefügt und circa 20 Minuten mäßig auf dem Drahtnetze erwärmt. Die Platte wurde hierauf herausgenommen, mit Wasser abgespült und in eine passende, mit Ausguss versehene, sehr flache Glasschale gebracht. Hierauf wurden 100 cm^3 Salpetersäure (1:10) hinzugefügt, die Schale auf dem Wasserbade erwärmt, bis Dämpfe von Salpetersäure zu entweichen begannen, alsdann die Platte vorsichtig mit destilliertem Wasser abgespritzt, der Inhalt der Schale in einen Messkolben von 50 cm^3 Inhalt gebracht, die Schale zweimal mit geringen Mengen destillierten Wassers nachgespült, und der Kolben mit destilliertem Wasser auf 50 cm^3 aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 5 cm^3 zur colorimetrischen Bestimmung verwendet.

Ausführung der colorimetrischen Bestimmung.

Je 6 Eprouvetten von gleicher Höhe und Breite wurden mit 2, 4, 6, 8, 10, 12 cm^3 einer Sublimatlösung gefüllt, die wie folgt hergestellt wurde.

50 cm^3 der Lösung I wurden mit 10 cm^3 Salpetersäure (1:10) auf circa 20 cm^3 eingedampft und alsdann mit destilliertem

¹ Ein Zusatz von chlorsaurem Kalium war in Ermangelung von organischen Substanzen bei diesen Versuchen überflüssig.

Wasser wieder auf 50 cm^3 aufgefüllt. Durch diesen Vorgang wird erreicht, dass die Vergleichslösungen in genau derselben Weise hergestellt erscheinen, wie die zu untersuchende Lösung, was insofern von Bedeutung ist, als bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Quecksilberverbindungen Umsetzungen erfolgen können, die bei der colorimetrischen Bestimmung — wie vergleichende Versuche gezeigt haben — von wesentlichem Einflusse sind.

Jede dieser mit 2, 4, 6, 8, 10 cm^3 der Sublimatlösung gefüllten Eproutetten wurden der Reihe nach mit $10, 8, 6, 4, 2\text{ cm}^3$ destillierten Wassers gefüllt, ebenso wurde die mit 5 cm^3 der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Eproutette mit 7 cm^3 destillierten Wassers verdünnt, und alle Eproutetten mit 3 cm^3 Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Nach sorgfältigem Umschütteln werden dann die Farbenintensitäten miteinander verglichen.

Die Beobachtung ergab, dass die Farbe der zu untersuchenden Quecksilberlösung zwischen der vierten und fünften Röhre lag. Um nun den Gehalt an Quecksilber noch genauer festzustellen, wurde ein zweiter Versuch in gleicher Weise wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass der Zusatz von Sublimatlösung folgender war.

Rohr	I	enthält	8.4 cm^3
»	II	»	8.8
»	III	»	9.2
»	IV	»	9.6
»	V	»	10.0.

Jedem Rohre wurden 3 cm^3 Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt, hierauf bis zur Marke 15 mit destilliertem Wasser versetzt, umgeschüttelt und neuerdings mit 5 cm^3 der zu untersuchenden Flüssigkeit, die in oben angegebener Weise wieder frisch hergestellt wurde, verglichen. Die Beobachtung ergab, dass die Farbenintensität zwischen 9.6 und 10.0 lag. Zur Berechnung wurde das Mittel, also 9.8 cm^3 , gewählt.

Diese 9.8 cm^3 entsprechen $0.041008 \times 9.8 = 0.4019\text{ mg}$ HgCl_2 . Nun enthalten 5 cm^3 der zur Controlbestimmung verwendeten Lösung 0.41008 mg HgCl_2 . Somit resultiert eine

Differenz von 0.0082 mg oder in Procenten ausgedrückt circa 2% .

Versuch II. Die Quecksilberbestimmung wurde in gleicher Weise durchgeführt, nur wurden von der Vergleichslösung 6 cm^3 zur Bestimmung verwendet,

entsprechend 0.4923 mg HgCl_2 .

Gefunden wurden 0.4839 mg »

Die Differenz beträgt 0.0084 mg »,

oder in Procenten ausgedrückt 1.7% .

Versuch III. Verwendet wurden 7 cm^3 Vergleichslösung,

entsprechend 0.5635 mg HgCl_2 .

Gefunden wurden 0.5561 mg »

Die Differenz beträgt 0.0074 mg »,

oder in Procenten ausgedrückt 1.41% .

Bei den oben angeführten Versuchen wurde auch festgestellt, dass ein einmaliges Einsenken der Platte genügt, da nach dem zweiten Einsenken der ausgeglühten Platte die qualitative Probe mit Schwefelwasserstoffwasser nur eine sehr schwache Färbung ergab, aus deren Bestimmung eine so minimale Differenz resultierte, dass sich ein zweites Einsenken der Platte vollkommen erübrigte.

Wurden jedoch mehr als 7 cm^3 der Vergleichslösung verwendet, dann ergab nach dem zweiten Einsenken der Platte die qualitative Probe eine deutlich erkennbare Färbung. Aus diesem Grunde ist bei den nachfolgenden Versuchen, wo mehr als 7 cm^3 der Vergleichslösung in Verwendung genommen wurden, die Platte zweimal und auch dreimal eingesenkt worden.

Versuch IV. 200 cm^3 der Vergleichslösung wurden auf ein kleines Volumen eingedampft und der Rückstand in 50 cm^3 -Kölbchen bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt (Vergleichslösung II).

Von dieser Lösung wurden $5 \text{ cm}^3 = 0.82016 \text{ mg Hg}$ zur colorimetrischen Bestimmung verwendet und zur Abscheidung des gesamten Quecksilbers die Platte dreimal eingesenkt.

Gefunden 0.81061 mg Hg

Differenz 0.00955 mg »,

in Procenten ausgedrückt 1.2% .

Versuch V. Von der Vergleichslösung II wurden 6 cm^3 verwendet,

entsprechend	0.9709 mg Hg.
Gefunden	$0.9869\text{ mg } \gg$
Differenz	$0.0160\text{ mg } \gg ,$

in Procenten ausgedrückt 1.6% .

Versuch VI. Von der Vergleichslösung II wurden 10 cm^3 verwendet,

entsprechend	2.2320 mg Hg.
Gefunden	$2.1855\text{ mg } \gg$
Differenz	$0.0475\text{ mg } \gg ,$

in Procenten ausgedrückt 2.1% .

Wie aus obigen Versuchen hervorgeht, ist es erforderlich, um das Hg aus dem Harn vollständig abzuscheiden, die Platte dreimal und bei noch größeren Quecksilbermengen eventuell auch noch öfter die Platte einzusenken.

Um sich diese etwas zeitraubende Manipulation zu ersparen, ist es bei der quantitativen Bestimmung des Quecksilbers in Harnen am besten, sich vorerst durch einen Vorversuch zu überzeugen, ob bei einem zweiten Einsenken der Platte noch Quecksilber zur Abscheidung gelangt. Ist dies der Fall, dann empfiehlt es sich, statt 300 cm^3 Harn nur 150 cm^3 Harn für die quantitative Hg-Bestimmung zu verwenden, die entnommene Harnmenge mit destilliertem Wasser auf circa 300 cm^3 zu verdünnen und den Vorversuch zu wiederholen. Ergibt sich nunmehr, dass bei dem zweiten Einsenken der Platte keine Spur von Quecksilber mehr nachweisbar ist, dann wird die durch die erste Einsenkung der Platte gewonnene Quecksilbersalz-Lösung direct zur colorimetrischen Bestimmung verwendet. Findet man jedoch bei der zweiten Einsenkung noch deutliche Spuren von Quecksilber, dann entnimmt man für die quantitative Bestimmung nur 100 oder eventuell 50 cm^3 Harn, verdünnt die entnommene Harnmenge mit destilliertem Wasser auf circa 300 cm^3 , setzt circa 10 cm^3 concentrirte Salzsäure und behufs Zerstörung der organischen Substanzen etwa 2 bis 5 g chloresäures Kali hinzu, erwärmt die Flüssigkeit

so lange, bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar ist und führt die Bestimmung in der bereits angegebenen Weise weiter durch.

Ich habe nach diesem Verfahren in diversen normalen quecksilberfreien Harnproben, welche mit bestimmten Mengen von Sublimatlösungen versetzt wurden, den Quecksilbergehalt bestimmt, und gestatte mir nachstehend einige Beleganalysen, welche sich alle auf pro Liter Harn beziehen, anzuführen.

Laufende Nummer	Hg vorhanden	Hg gefunden	Differenz in Procenten
1	16·4 <i>mg</i>	16·00 <i>mg</i>	2·5
2	16·4	16·00	2·5
3	22·8	22·45	1·8
4	34·2	33·45	2·2
5	46·0	44·6	3·05

Auf Grund der bei den verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Resultate, kann die zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn in Vorschlag gebrachte Methode als eine genügend zuverlässige und für die Praxis sehr wohl geeignete Methode bezeichnet werden.

Über die Umlagerung des Cinchonins

(Ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung)

von

Rud. Wegscheider.

(Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1900.)

Vor kurzem¹ habe ich gezeigt, dass ein von der Zeit unabhängiges Verhältnis zwischen den Mengen der durch zwei Reactionen entstehenden Producte das Vorliegen einer Reaction mit Nebenwirkung beweist, und dass in diesem Falle die Ausdrücke für die Geschwindigkeiten der beiden Reactionen sich nur um einen von der Zeit unabhängigen Factor unterscheiden können.

Dieser Satz gestattet eine Anwendung auf die Umlagerung des Cinchonins durch Halogenwasserstoffsäuren.

Das Cinchonin wird durch starke Mineralsäuren in mehrere isomere Basen umgelagert. Skraup hat in einer wichtigen Arbeit² gezeigt, dass wesentlich bloß eines der Isomeren des Cinchonins (das α -*i*-Cinchonin) entsteht, wenn die Umlagerung durch Halogenwasserstoffsäuren bei niedriger Temperatur bewirkt wird, und dass sich daneben auch die Halogenwasserstoff-Additionsproducte des Cinchonins bilden. Er hat ferner gezeigt, dass die Mengen des gebildeten α -*i*-Cinchonins und des gebildeten Additionsproductes in einem von der Zeit, der Concentration der Säure und der Temperatur unabhängigen, dagegen von der Natur der Halogenwasserstoffsäure abhängigen Verhältnisse stehen, welches Verhältniss er Umwandlungs-

¹ Zeitschrift für phys. Chem., 30, 599 [1899].

² Monatshefte für Chemie, 20, 585 [1899].

verhältnis nannte. Nur bei längerer Versuchsdauer tritt eine Störung ein, welche darauf zurückzuführen ist, dass das gebildete α -*i*-Cinchonin ebenso wie Cinchonin, nur viel langsamer, Halogenwasserstoff addiert; infolge dessen verschiebt sich das Verhältnis zwischen Anlagerungs- und Umlagerungsproduct später zu Ungunsten des letzteren.

Skraup hat auf die Analogie zwischen der Umlagerung des Cinchonins und der Umlagerung der Maleinsäure in Fumarsäure hingewiesen,¹ welch' letztere auch häufig zusammen mit der Bildung von Additionsproducten eintritt.² Beispielsweise entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf Maleinsäure Fumarsäure und daneben auch Chlorbernsteinsäure; ebenso entstehen bei der Einwirkung von Wasser in höherer Temperatur auf Maleinsäure Fumarsäure und Äpfelsäure nebeneinander.

J. Wislicenus hatte die Umlagerung von Stereoisomeren mit doppelt gebundenem Kohlenstoff durch die Annahme intermediärer Additionsproducte erklärt.³ Es wäre also die Chlorbernsteinsäure das Zwischenproduct bei der Überführung von Maleinsäure in Fumarsäure, oder es würde sich mit anderen Worten um eine Reaction mit Folgewirkung handeln.

Gegenüber dieser Auffassung haben Anschütz, Fittig und Skraup hervorgehoben, dass das angenommene Zwischenproduct häufig bei den Versuchsbedingungen, unter welchen die Umlagerung erfolgt, völlig beständig ist und daher nicht als Zwischenproduct betrachtet werden kann. Speciell beim Cinchonin hat Skraup nachgewiesen, dass die Halogenwasserstoff-Additionsproducte, deren Bildung neben der Umlagerung einhergeht, unter den Versuchsbedingungen nicht in α -*i*-Cinchonin verwandelt werden können, und daher mit Recht erklärt: »Die Umwandlung des Cinchonins in α -*i*-Cinchonin ist keine indirecte, sondern eine directe.«⁴

Dass die Auffassung Skraups durch die von ihm beobachtete Thatsache des constanten Umwandlungsverhältnisses

¹ L. c. und Monatshefte für Chemie, 18, 417 (1897).

² Skraup, Monatshefte für Chemie, 12, 107 (1891).

³ Abhandl. der math.-phys. Classe der königl. Sächs. Gesellsch. der Wiss., 14, Nr. 1, S. 13 (1889).

⁴ Monatshefte für Chemie, 20, 589 (1899).

eine weitere Bestätigung findet, soll im folgenden gezeigt werden.

I. Die Anlagerung und Umlagerung des Cinchonins sind Nebenreactionen.

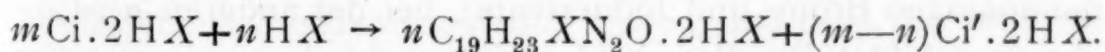
Nach Skraup stehen die gebildeten Mengen des Anlagerungs- und Umlagerungsproductes in einem constanten Verhältnisse.

Verlaufen zwei Reactionen nebeneinander, so kann ein von der Zeit unabhängiges Verhältniss der bei den zwei Reactionen entstehenden Producte nur eintreten, wenn die Reactionen Nebenreactionen sind, wie ich in der früher erwähnten Abhandlung gezeigt habe.¹

Außerdem können aber zwei Reactionsproducte in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse gebildet werden, wenn die entstehenden Stoffe Producte einer und derselben Reaction sind. Werden die zwei Producte durch eine Reaction gebildet, so stehen ja die entstehenden Mengen in einem stöchiometrischen, durch die Reaktionsgleichung angegebenen Verhältnisse, welches naturgemäß von der Zeit unabhängig ist.

Diese zweite Möglichkeit kann im vorliegenden Falle als ausgeschlossen gelten.

Bezeichnet man die Cinchoninmolekel $C_{19}H_{22}N_2O$ mit Ci, die damit isomere Molekel des α -i-Cinchonins mit Ci', ferner ein Halogenatom mit X, und macht man die wahrscheinlichste Annahme, dass die Lösung die Salze der Basen mit 2 Molekeln Halogenwasserstoff enthält, so würde die Annahme, dass das Anlagerungsproduct und das Umlagerungsproduct bei derselben Reaction entstehen, das Bestehen einer Reaktionsgleichung von folgender Form bedingen:



m und n müssen in dieser Gleichung ganze Zahlen sein.

Ob sich die Versuche von Skraup durch derartige Reaktionsgleichungen darstellen lassen, lässt sich nicht mit Sicherheit

¹ Anmerkung bei der Correctur. Dieser Satz bedarf, wie ich demnächst zeigen werde, einer kleinen und für die hier zu behandelnden Fragen völlig belanglosen Einschränkung.

entscheiden, da die Versuche der Natur der Sache nach für diesen Zweck nicht genügend genau sein konnten.

Wenn man aber auch die Annahme macht, dass die Versuchsergebnisse mit ganzzahligem m und n vereinbar seien, so kommt man auf völlig unwahrscheinliche Reaktionsgleichungen.

$\frac{m-n}{n}$ ist das von Skraup angegebene Umwandlungsverhältnis (Molekelverhältnis Umlagerungsproduct : Anlagerungsproduct). Sein Wert beträgt für Chlorwasserstoff ungefähr 1:0.8, für Bromwasserstoff ungefähr 1:3, für Jodwasserstoff 1:8. Unter Zugrundelegung dieser Zahlen wäre für Chlorwasserstoff $m = 9$, $n = 4$, für Bromwasserstoff $m = 4$, $n = 3$, für Jodwasserstoff $m = 9$, $n = 8$.

Derartige Reaktionsgleichungen können als ausgeschlossen gelten. Denn wegen der durch die Zusammensetzung der entstehenden und verschwindenden Körper nicht begründeten Höhe der Coefficienten würden sie ohne Analogie dastehen; außerdem ist die aus den Versuchsergebnissen mit Nothwendigkeit folgende Abhängigkeit der Coefficienten von der Natur des Halogens äußerst unwahrscheinlich.

An diesen Betrachtungen wird durch eine andere Annahme über die Zusammensetzung der in der Lösung vorhandenen Salze nichts erhebliches geändert. Ebenso ist die Frage, ob Ionen oder undissociierte Molekeln reagieren, für diese Erörterung ohne Belang.

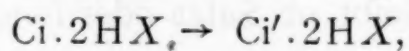
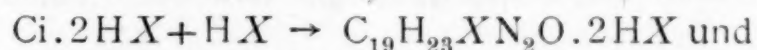
Man wird also bei der den Chemikern ohnedies selbstverständlich erscheinenden Annahme bleiben müssen, dass zwei Reactionen gleichzeitig verlaufen. Bei der einen der beiden Reactionen wird Hydrochlorcinchonin (beziehungsweise die analogen Brom- und Jodderivate), bei der anderen α -i-Cinchonin gebildet. Da diese beiden Körper durch zwei getrennte Reactionen, und zwar in einem von der Zeit unabhängigen Mengenverhältnisse entstehen, und da die Reaction in homogener Lösung erfolgt, liegt der von mir theoretisch behandelte Fall vor. Es ist daher entsprechend meinen Auseinandersetzungen aus dem constanten Umwandlungsverhältnisse zu schließen, dass die beiden Reactionen im Verhältnisse von

Nebenreactionen stehen, d. h. dass bei beiden Reactionen dieselben Stoffe verbraucht werden, und dass die entstehenden Stoffe keine weitere Veränderung (oder richtiger nur Veränderungen, welche wegen ihrer geringen Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigt werden können) erleiden, da sonst Gegen- oder Folgewirkungen vorliegen würden. Ferner ist zu schließen, dass die Ausdrücke für die Geschwindigkeiten der beiden Reactionen sich nur um constante Factoren unterscheiden.

Es sind daher alle Reaktionsgleichungen ausgeschlossen, bei denen α -*i*-Cinchonin oder Hydrochlorcinchonin weiter verändert wird. (Das α -*i*-Cinchonin wird allerdings thatsächlich weiter verwandelt, indem es Halogenwasserstoff addiert; aber wenn diese Reaction einen merklichen Betrag erreicht, hört auch das Umwandlungsverhältnis auf constant zu sein, wie von Skraup gezeigt wurde. Im folgenden wird nur jene Zeit in Betracht gezogen, während welcher das Umwandlungsverhältnis als constant betrachtet werden kann.)

Man kann daher auf Grund des constanten Umwandlungsverhältnisses sagen, dass das α -*i*-Cinchonin nicht aus Hydrochlorcinchonin u. s. w. entsteht, also auch, dass die Anlagerungsproducte nicht Zwischenproducte der Reaction sein können. Skraup hat denselben Schluss aus der Beständigkeit der Anlagerungsproducte gezogen.

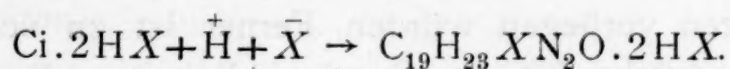
Es müssen daher sowohl die Anlagerungsproducte, als auch das Umlagerungsproduct direct aus Cinchonin entstehen. Man kommt also zu den Reaktionsgleichungen



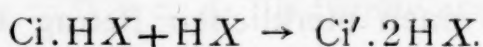
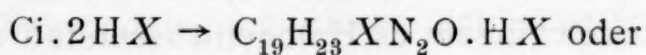
wenn man annimmt, dass die Salze in der Lösung die aufgeschriebene Zusammensetzung haben, und dass die undissoziierten Molekeln reagieren. Diese Gleichungen können modificiert werden, wenn man den Salzen Formeln mit einem HX zuschreibt oder Reactionen zwischen Ionen annimmt. Für unseren Zweck sind aber solche Abänderungen nur von Interesse, wenn sie die Ordnung der Reactionen verändern.

Die (übrigens unwahrscheinliche) Annahme, dass die Salze in der Lösung bloß eine Molekel Halogenwasserstoff enthalten,

würde an den Gleichungen nichts Wesentliches ändern, ebenso wenig die Annahme, dass die Salze in Form ihrer Ionen reagieren. Dagegen würde die Anlagerungsreaction trimolecular, wenn der Halogenwasserstoff in Form der Ionen reagieren würde:

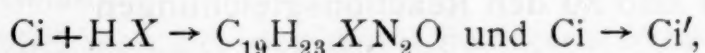


Wesentliche Änderungen würden sich ferner ergeben, wenn man den bei einer und derselben Reaction in Betracht kommenden Salzen nicht analoge Formeln zuschreiben würde, z. B.:



Doch ist es sehr unwahrscheinlich, dass letztere Annahmen der Aufstellung der Geschwindigkeitsgleichungen zugrunde gelegt werden dürfen. Vermuthlich würden solche Reactionen in zwei Stufen erfolgen. Die zweite Stufe wäre die Salzbildung oder der Salzzерfall, z. B. $\text{Ci} \cdot \text{HX} \rightarrow \text{Ci}' \cdot \text{HX}$ und $\text{Ci}' \cdot \text{HX} + \text{HX} \rightarrow \text{Ci}' \cdot 2\text{HX}$. Da die Bildung oder der Zerfall von Salzen mit sehr großer Geschwindigkeit vor sich geht, hätte die zweite Stufe der Reaction auf die Geschwindigkeitsgleichung keinen Einfluss.

Man darf daher wohl die beiden Reactionen durch die Formeln ausdrücken:



wobei es dann dahingestellt bleibt, ob Salze oder Ionen bei der Reaction in Betracht kommen.

II. Die Form der Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten.

Unabhängig von jeder Hypothese über die Art der an den beiden Reactionen beteiligten Molekeln lässt sich aussagen, dass in beiden Geschwindigkeitsgleichungen neben der Concentration des Cinchonins auch die Concentration der Säure vorkommen muss. Denn die Reactionen treten nur bei Gegen-

wart überschüssiger Säure in merkbarem Grade ein. Da die Reactionen nicht eintreten, wenn entweder Cinchonin oder die Säure fehlt, müssen die Concentrationen beider Stoffe, zu irgend einer endlichen, von Null verschiedenen, positiven Potenz erhoben, als Factoren in den Ausdrücken für die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten vorkommen. Daneben können sie noch in anderen Functionen auftreten.

Die beiden Geschwindigkeitsgleichungen haben daher die Form

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_1^{n_1} c_2^{n_2} f(c_1, c_2) \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dt} = k_2 c_1^{v_1} c_2^{v_2} \varphi(c_1, c_2),$$

wo c_1 die Concentration des Cinchonins, c_2 die Concentration der Halogenwasserstoffsäure bedeutet.

Aus dem Auftreten eines von der Zeit unabhängigen Umwandungsverhältnisses folgt nun weiter, dass die beiden Ausdrücke für die Geschwindigkeiten sich nur durch constante Factoren unterscheiden können. Da die Concentration des Cinchonins mit der Zeit veränderlich ist, folgt also $n_1 = v_1$. Dagegen kann man nicht schließen, dass $n_2 = v_2$ und $f(c_1, c_2) = \varphi(c_1, c_2)$ sei, da bei den Skraup'schen Versuchen die Halogenwasserstoffsäure in erheblichem Überschusse vorhanden war, und daher ihre Concentration als annähernd constant zu betrachten ist. Wohl aber kann man schließen, dass $\frac{f(c_1, c_2)}{\varphi(c_1, c_2)} = F(c_2)$ ist, wo F eine von c_1 freie Function bedeutet.

Die beiden Geschwindigkeitsgleichungen haben daher die Form

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_1^{n_1} c_2^{n_2} f(c_1, c_2) \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dt} = k_2 c_1^{n_1} c_2^{v_2} \frac{f(c_1, c_2)}{F(c_2)}.$$

Nun hat aber Skraup nicht bloß gefunden, dass das Umwandungsverhältnis von der Zeit unabhängig ist, sondern es ist auch bei verschiedenen Anfangsconcentrationen der Säure von der Säureconcentration unabhängig. Letzteres ist allerdings nur durch Versuche mit Bromwasserstoff dargethan worden, bei denen die Constanz des Umwandungsverhältnisses nicht befriedigend war. Aber immerhin gestatten die

erhaltenen Zahlen die Annahme, dass das Umwandlungsverhältnis von der Säureconcentration wenigstens annähernd unabhängig ist. Es wurde nämlich bei 25° gefunden mit vierzehnfach normaler Bromwasserstoffsäure 2·2, 2·0, 3, 3·7, 3·7, mit zehnfach normaler 2·8, 2·6, 4·3.

Nimmt man also mit Skraup an, dass das Umwandlungsverhältnis von der Säureconcentration unabhängig ist, so ergibt sich daraus, dass auch c_2 in identischer Weise in beiden Geschwindigkeitsgleichungen vorkommen muss. Das constante Umwandlungsverhältnis wird ausgedrückt durch die Gleichung $\frac{x}{y} = K$, woraus $\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = K$ folgt. K ist von der Concentration der Säure unabhängig.

Setzt man die Werte für $\frac{dx}{dt}$ und $\frac{dy}{dt}$ ein, so erhält man

$$c_2^{n_2-v_2} F(c_2) = \frac{Kk_2}{k_1} \text{ oder } \frac{c_2^{v_2}}{F(c_2)} = \frac{k_1 c_2^{n_2}}{k_2 K}.$$

Die beiden Geschwindigkeitsgleichungen haben daher die Form

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_1^{n_1} c_2^{n_2} f(c_1, c_2)$$

und

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_1}{K} c_1^{n_1} c_2^{n_2} f(c_1, c_2).$$

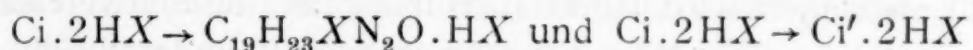
Die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten sind daher von der Concentration des Cinchonins und der Halogenwasserstoffsäure in derselben Weise abhängig.

III. Die Form der Reaktionsgleichungen.

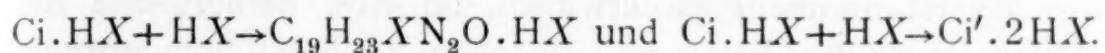
Aus dem Umstande, dass die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten von den Concentrationen in derselben Weise abhängen, folgt, dass entweder die Reaktionsgleichungen hinsichtlich der bei den Reactionen verbrauchten Stoffe identisch sind (kurz gesagt, dass die linken Seiten der Reaktionsgleichungen identisch sind), oder dass, wenn die Identität nicht zutrifft, die Stoffe außerdem derart als Katalysatoren wirken, dass die Geschwin-

digkeitsgleichungen trotz der Verschiedenheit der Reaktionsgleichungen bis auf die Constanten identisch werden.

Der erstere Fall (Gleichheit der linken Seiten der Reaktionsgleichungen) würde bei folgenden Formulierungen eintreten:



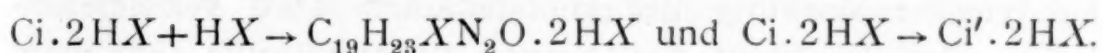
oder



Bei dem ersten Paare von Reaktionsgleichungen müsste außerdem eine katalytische Beschleunigung beider Reactionen durch den Halogenwasserstoff angenommen werden.

Derartige Formulierungen sind wenig wahrscheinlich; ich will mich bei ihnen nicht aufhalten, da auch ohne Annahme der Gleichheit der linken Seiten der Reaktionsgleichungen eine befriedigende Darstellung der Thatsachen gegeben werden kann.

Als sachgemäße Formulierungen der beiden Reaktionsgleichungen muss die folgende betrachtet werden:



Damit beide Reaktionsgleichungen auf dieselbe Form der Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeiten führen, muss man dann annehmen, dass der Stoff, welcher bei der ersten Reaction angelagert wird, bei der zweiten als katalytischer Beschleuniger wirkt. Es liegt dann ein Fall vor, den ich in meiner mehrfach erwähnten Abhandlung bereits kurz besprochen habe.¹

Die Anlagerungs- und die Umlagerungsreaction verlaufen also nicht sozusagen zufällig nebeneinander, sondern es besteht zwischen ihnen ein Zusammenhang, indem gerade der Stoff, welcher angelagert werden kann, auch die Umlagerung katalytisch beschleunigt. Die vorstehenden Betrachtungen führen also zu der Skraup'schen Auffassung, dass »die Umlagerung abhängig ist von einer parallel laufenden, zweiten chemischen Veränderung der ursprünglichen Substanz«. Selbstverständlich bleibt aber die Möglichkeit offen, dass es Stoffe gibt, welche

¹ S. 599, oben.

die Umlagerung katalytisch beschleunigen, ohne mit der ursprünglichen Substanz in anderer Richtung in Reaction zu treten. Beim Cinchonin ist allerdings die letztere Möglichkeit, wie es scheint, nicht realisiert. Denn Salpetersäure, welche nicht angelagert wird, lagert auch nicht um; die Schwefelsäure aber, welche umlagernd wirkt, reagiert auch in anderer Richtung mit Cinchonin.¹

Es ist nunmehr zu erwägen, ob eine katalytische Beschleunigung der Umlagerungsreaction durch den anlagerungsfähigen Stoff angenommen werden kann, ohne mit den That-sachen in Widerspruch zu kommen.

Skraup hat mit Recht hervorgehoben, dass die Umlagerung nicht durch eine reine katalytische Säurewirkung (genauer gesagt durch eine reine katalytische Wirkung der Wasserstoffionen) zustande kommt, da die drei Halogenwasserstoffsäuren die Umlagerung sehr verschieden rasch bewirken und da Salpetersäure überhaupt nicht umlagernd wirkt. Dagegen ist, worauf bis jetzt nicht aufmerksam gemacht wurde, eine katalytische Wirkung der Halogenionen und Wasserstoffionen oder der nicht dissociierten Säuremoleküle sehr wohl denkbar. Die katalytische Wirkung von Cl und J , oder von ClH und JH braucht nicht nur nicht dieselbe zu sein, sondern es ist vielmehr fast selbstverständlich, dass die Constante der katalytischen Wirkung von der Natur des Katalysators abhängig ist,

Schreibt man die Reaktionsgleichung für die Anlagerungsreaction $\text{Ci} \cdot 2\text{HX} + \text{H}^+ + \bar{\text{X}} \rightarrow \text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{XN}_2\text{O} \cdot 2\text{HX}$, so ist die Geschwindigkeit dieser Reaction gegeben durch $\frac{dx}{dt} = k_1 c_1 c_2 c_3$, wo c_1 die Concentration des reactionsfähigen Theiles des Cinchoninsalzes, c_2 die der Wasserstoff- und c_3 die der Halogenionen bedeutet. Dann muss die Geschwindigkeit der Umlagerungsreaction gegeben sein durch $\frac{dy}{dt} = k_2 c_1 c_2 c_3 = \kappa_2 c_2 \cdot \kappa_3 c_3 \cdot c_1$, wo κ_2 und κ_3 die Constanten der katalytischen Beschleunigung durch die Wasserstoff-, beziehungsweise die Halogenionen sind.

¹ Privatmittheilung von Prof. Skraup.

Bei Anwendung verschiedener Säuren sind die α_2 identisch, dagegen die α_3 verschieden. Die Verschiedenheit der α_3 bedingt die verschiedene Wirkung verschiedener Säuren. Zum Zustandekommen der Umlagerung ist die katalytische Wirkung beider Ionenarten erforderlich. Das drückt sich dadurch aus, dass die Factoren, welche die beiden katalytischen Wirkungen bestimmen, nicht in der Form $(a + \alpha c)$ auftreten. Würde man die katalytische Wirkung der Halogenionen in der Form $a_3 + \alpha_3 c_3$ einführen, so müsste auch Salpetersäure umlagernd wirken. Es wäre dann für $c_3 = 0$ $\frac{dy}{dt} = \alpha_2 c_2 \cdot a_3 \cdot c_1$, welcher Ausdruck bei Gegenwart von Wasserstoffionen nicht Null wird.

Einfacher und wahrscheinlicher ist die Annahme, dass bei der Anlagerung undissociierte Halogenwasserstoffmoleküle reagieren. Dann ist die Reaktionsgleichung für die Anlagerung $\text{Ci} \cdot 2\text{HX} + \text{HX} \rightarrow \text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{XN}_2\text{O} \cdot 2\text{HX}$ und die Geschwindigkeit dieser Reaction $\frac{dx}{dy} = k_1 c_1 c_4$, wo c_4 die Concentration der undissociierten Halogenwasserstoffmoleküle bedeutet. Dann gilt für die Geschwindigkeit der Umlagerung $\frac{dy}{dt} = k_2 c_1 c_4$; man muss daher eine katalytische Beschleunigung durch die undissociierte Halogenwasserstoffsäure annehmen. Diese wird von der Natur der Säure abhängen; es ist daher verständlich, dass der Reaktionsverlauf von der Natur der Säure abhängt, und dass Salpetersäure nicht umlagert. Denn aus der Fähigkeit der undissociierten Halogenwasserstoffmoleküle, die Umlagerung katalytisch zu beschleunigen, folgt keineswegs, dass alle undissociierten Säuremoleküle dieselbe Fähigkeit besitzen.

Zwischen den beiden besprochenen Möglichkeiten wird sich kaum durch Versuche entscheiden lassen. Wäre bei den Halogenwasserstoffsäuren das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz giltig, so wäre $c_4 = K c_2 c_3$, so dass beide Annahmen zur selben Formel für die Reaktionsgeschwindigkeiten führen.¹ Das trifft

¹ Daraus würde sich die Möglichkeit ergeben, Anlagerung von undissoziiertem Halogenwasserstoff und katalytische Beschleunigung durch die Ionen (oder umgekehrt) anzunehmen; es wäre nicht nothwendig, dass dieselbe Molecül-gattung beide Reactionen bewirkt.

zwar unter Zugrundelegung des Rudolphi-van t'Hoff'schen Verdünnungsgesetzes nicht zu. Aber eine experimentelle Entscheidung ist doch bei der Cinchoninumlagerung wegen des Fehlens genauer analytischer Methoden, wegen der großen Concentration der anzuwendenden Säuren und wegen der Störungen durch weitere gleichzeitig verlaufende Reactionen kaum zu erbringen.¹

Jedenfalls stellt sich der von Skraup nachgewiesene Zusammenhang zwischen Anlagerungs- und Umlagerungsreaction in der Sprache der chemischen Kinetik als die Vereinigung der Anlagerungsfähigkeit und der katalytischen Beeinflussung der Umlagerung bei den Halogenwasserstoffsäuren dar.

IV. Atomistisch-kinetische Auffassung des Nebeneinanderverlaufens von Anlagerung und Umlagerung.

Der Nutzen atomistisch-kinetischer Vorstellungen gehört gegenwärtig zu den bestrittensten Punkten der erkenntnistheoretischen Beurtheilung naturwissenschaftlicher Forschungsmethoden. Diesbezüglich entscheidet, wie in vielen anderen Fällen, der Erfolg. Obwohl ich die Bedenken gegen einen allzu ausgedehnten Gebrauch atomistisch-kinetischer Vorstellungen theile, zögere ich doch nicht, im vorliegenden Falle von dieser Vorstellungsweise Gebrauch zu machen, da sie mir ein brauchbares Bild der Erscheinungen zu liefern scheint.

Es kann nicht bezweifelt werden, dass die isotherme Umwandlung von Cinchonin in α -*i*-Cinchonin ebenso wie andere derartige Umlagerungen mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft ist. Trotzdem tritt die Reaction nicht freiwillig ein.

Dafür gibt es zwei Erklärungen. Die eine² nimmt an, dass die Reaction auch bei Abwesenheit von Katalysatoren eintritt, aber mit außerordentlich geringer Geschwindigkeit. Die beschleunigende Wirkung des Katalysators wird als gegebene Thatsache ohne den Versuch einer Erklärung hingenommen. Die andere Erklärung³ nimmt an, dass »die Gesamtarbeit,

¹ Aus diesen Gründen musste auch von einer Berechnung der Skraup'schen Versuche abgesehen werden.

² Siehe z. B. Ostwald, Zeitschrift für phys. Chem., 32, 183 (1900).

³ Siehe z. B. van t'Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, I, 206, 209 (1898).

welche die Umwandlung zu leisten vermag, nicht der treibenden Kraft in jedem Stadium dieser Umwandlung entspricht. Es ist sehr leicht möglich, dass sich eine gesammte positive Arbeitsleistung mit einer negativen in einzelnen Perioden der Verwandlung paart.« Dementsprechend nimmt van t'Hoff an, dass Maleïnsäure sich bei gewöhnlicher Temperatur und Abwesenheit eines Katalysators überhaupt nicht (auch nicht mit sehr geringer Geschwindigkeit) in das Isomere mit kleinerer freier Energie (Fumarsäure) umlagert. Es bestehen hemmende Einflüsse, welche die Verschiebung der Atome im Molecüle verhindern; Katalysatoren¹ heben die der Atomverschiebung entgegenstehenden Hemmungen auf. In welcher Weise diese Aufhebung geschieht, hat van t'Hoff nicht besprochen.

Es soll nun versucht werden, diese van t'Hoff'sche Auffassung auf die Umlagerung des Cinchonins und verwandte Erscheinungen anzuwenden; hieher gehört insbesondere auch die Umlagerung von Maleïnsäure in Fumarsäure, bei der ebenfalls Anlagerung und Umlagerung nebeneinander eintreten.² In beiden Fällen handelt es sich wohl um die Umwandlung eines Körpers, welcher eine Kohlenstoffdoppelbindung enthält, in ein structuridentisches Stereoisomeres.³

Die Verschiedenheit solcher Stereoisomere erklärt man gegenwärtig mit Hilfe der van t'Hoff'schen Vorstellung von der tetraedrischen Anordnung der Kohlenstoffvalenzen, welche von J. Wislicenus⁴ ausgestaltet und insbesondere auch auf die Umlagerungen der Stereoisomeren mit Kohlenstoffdoppelbindung angewendet wurde.

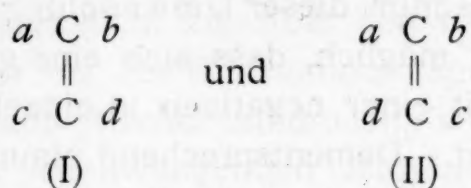
¹ L. c., S. 212.

² Skraup, Monatshefte für Chemie, 12, 107 (1891).

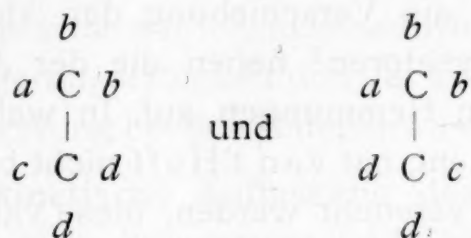
³ Skraup, Monatshefte für Chemie, 18, 417 (1897); 20, 587 (1899). Während der Correctur erhielt ich eine Privatmittheilung von Prof. Skraup, derzufolge Cinchonin und α -i-Cinchonin möglicherweise nicht stereoisomer, sondern structurisomer sind. Dann wären die folgenden Betrachtungen auf das Cinchonin nicht anwendbar. Hiedurch würde aber weder die Anwendung der folgenden Betrachtungen auf die katalytische Umlagerung der Stereoisomeren mit Kohlenstoffdoppelbindung, noch der Nachweis, dass es sich bei der Cinchoninumlagerung um Nebenwirkungen handelt, berührt.

⁴ Abhandl. der math.-phys. Classe der königl. Sächs. Gesellsch. der Wiss., 14, Nr. 1.

Nach dieser Hypothese entsprechen die Formeln



verschiedenen Stoffen, weil die doppelgebundenen Kohlenstoffatome nicht um ihre Verbindungslinie drehbar sind. Dagegen entsprechen die (räumlich zu denkenden) Formeln



nicht verschiedenen Stoffen, weil bei einfacher Kohlenstoffbindung die beiden Kohlenstoffatome um ihre Verbindungslinie frei drehbar sind.

Im Sinne der Anschauungen von J. Wislicenus¹ wirken innerhalb des Moleküls zwischen den Atomen oder Atomgruppen *a*, *b*, *c* und *d* spezifische Affinitäten auch dann, wenn die betreffenden Gruppen nicht direct miteinander gebunden sind. Nun unterscheiden sich die Isomeren I und II nur durch die gegenseitige Lage der Gruppen *a*, *b*, *c* und *d*. Auf dieser verschiedenen Lagerung beruht die Verschiedenheit der freien Energien der beiden Isomeren; aus der Verschiedenheit der freien Energien folgt aber die Möglichkeit einer Umlagerung der Form mit der größeren freien Energie in die Form mit kleinerer freier Energie. Nun tritt diese Umlagerung keineswegs unter allen Umständen ein. Es müssen also in jenen Fällen, wo die Umlagerung nicht freiwillig eintritt, Hemmungen vorhanden sein, welche sich der Umlagerung widersetzen. Über die Natur der Hemmungen kann man folgende Hypothese aufstellen:

Die Umwandlungsfähigkeit des Stoffes mit der größeren freien Energie (den ich der Kürze halber den metastabilen

¹ L. c., S. 14 ff.

nennen will) in den Stoff mit der kleineren freien Energie (den stabilen) beruht darauf, dass die zwischen den Substituenten *a*, *b*, *c* und *d* thätigen Kräfte die Kohlenstoffatome um ihre Verbindungslinie zu drehen streben.¹ Die Drehung bedingt eine vorübergehende Lösung beider Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen und eine kontinuierliche Änderung der gegenseitigen Lage der Substituenten. Die Hemmung wird nun darin bestehen, dass die völlige Lösung der Doppelbindung mit einer Vermehrung der freien Energie verknüpft ist, welche größer ist als die Verminderung der freien Energie, welche gleichzeitig infolge Annäherung der vier Substituenten an die begünstigte Lage (die Lage mit kleinster freier Energie) eintritt. Die Umlagerung ist im ganzen mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft, weil die Energieänderungen bei der Lösung und bei der nach eingetretener Drehung neuerlich erfolgenden Schließung der Doppelbindung entgegengesetzt gleich sind, so dass schließlich nur die Energieverminderung infolge Lageänderung der vier Substituenten als Ergebnis der Umwandlung übrig bleibt.

Aber die Umlagerung kann in keiner Molekel anfangen, weil sie anfänglich mit einer Zunahme der freien Energie verknüpft wäre. Derselbe Gedanke lässt sich auch so ausdrücken, dass die zwischen den Substituenten thätigen Kräfte nicht ausreichen, um den Widerstand zu überwinden, den die Doppelbindung der Drehung entgegensetzt.

Eine mechanische Analogie dazu² wäre eine in einer aufgehängten Schale befindliche Kugel, welche nicht zu Boden fallen kann, obwohl dadurch die potentielle Energie verkleinert würde. Aber die Wanderung der Kugel bis an den Rand der Schale würde eine Vermehrung der potentiellen Energie bedingen und kann daher nicht freiwillig eintreten.

Die vorstehende Annahme über die Natur der Hemmung wird jedenfalls in jenen Fällen zu machen sein, in denen die Umlagerung auch in Lösung nicht erfolgt. Bleibt die Umlagerung

¹ Hierbei wird angenommen, dass ein Platzwechsel der Gruppen *a* und *b* unter vorübergehender Lösung ihrer Bindung an Kohlenstoff nicht möglich ist. Diese Annahme ist durch die Seltenheit derartiger Umlagerungen begründet.

² Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl. II. 1., S. 514.

bloß in fester Form aus, so genügt vielleicht die Annahme von Hemmungen, die auf der Molecularorientierung beruhen.¹

Wenn das Hindernis für die Umlagerung in der beim Lösen der Doppelbindung eintretenden Zunahme der freien Energie zu erblicken ist, so ist es denkbar, dass eine Umlagerung bei niedriger Temperatur nicht eintritt, wohl aber bei höherer. Denn die Änderung der freien Energie, welche beim Lösen einer Bindung eintritt, ist zweifellos von der Temperatur abhängig. Aus dem Umstande, dass der Joddampf bei niedrigeren Temperaturen in Form von Molekeln J_2 , bei hohen Temperaturen in Form von Molekeln J_1 stabil ist, folgt, dass die Molekeln J_2 bei niedriger Temperatur eine kleinere, bei hoher Temperatur eine größere freie Energie haben als die Molekeln J_1 . Die Lösung der Bindung zwischen zwei Jodatomen ist also bei niedriger Temperatur von einer Zunahme, bei hoher Temperatur von einer Abnahme der freien Energie begleitet. Ebenso kann die Lösung der Kohlenstoffdoppelbindung bei niedriger Temperatur mit einer beträchtlichen Zunahme der freien Energie, bei höherer mit einer Abnahme oder mit einer kleineren Zunahme verbunden sein.

Betrachten wir nun wieder eine Molekel $Cab = Ccd$, in welcher die Zunahme der freien Energie bei der Lösung der Doppelbindung infolge Drehung der Kohlenstoffatome um ihre Verbindungslinie größer ist als die Abnahme der freien Energie infolge Annäherung der vier Substituenten an die begünstigte Configuration. Im Anschluss an die Anschauungen von J. Wislicenus wäre noch ein anderer Ablauf der Umlagerung möglich, nämlich derart, dass die Doppelbindung nicht völlig gelöst wird, sondern nur in eine einfache übergeht; dann würde Übertritt etwa der Gruppe a an die durch Lösung der Doppelbindung entstandene freie Valenz, Drehung der Kohlenstoffatome um ihre Verbindungslinie und neuerliche Schließung der Doppelbindung erfolgen. Die Drehung der Kohlenstoffatome würde nunmehr mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft sein, da während der Drehung keine Bindung gelöst wird und die vier Substituenten sich

¹ Van t' Hoff, Vorlesungen über theoret. und phys. Chem., I, 204, 206.

der begünstigten Configuration nähern; ebenso würde die Schließung der Doppelbindung eine Abnahme der freien Energie bedingen. Bei der ersten Stufe dieses Umlagerungsvorganges, der Umwandlung der Doppelbindung in eine einfache Bindung, behalten die vier Substituenten ihre relative Lage bei; es ändern sich aber ihre Entfernungen, ebenso die Entfernungen der Kohlenstoffatome, und es treten freie Affinitäten auf. Die Summe der aus diesen drei Änderungen entspringenden Änderungen der freien Energie muss positiv sein, wenn die Umlagerung nicht freiwillig eintreten soll. Nun wird die Änderung der Entfernung der Kohlenstoffatome wohl mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft sein, da Körper mit einfacher Bindung stabiler sind als die mit Doppelbindung. Dagegen kann die Änderung der Entfernung der Substituenten eine Zunahme der freien Energie bedingen; jedenfalls aber bedeutet die Bildung freier Valenzen eine Zunahme der freien Energie. Es ist daher sehr wohl möglich, dass die Gesamtänderung der freien Energie bei der ersten Stufe dieser Umlagerung in einer Zunahme besteht. Man kann sich das auch so vorstellen, dass der Übergang zur einfachen Bindung nicht möglich ist, weil die dabei auftretende Verschiebung der vier Substituenten gar nicht im Sinne der zwischen ihnen thätigen Kräfte liegt, und weil die Tendenz der Doppelbindung, in einfache Bindung überzugehen, nur wirksam wird, wenn dabei keine freien Affinitäten auftreten müssen.

Die Umlagerung wird aber möglich sein, wenn es gelingt, die Überführung der Doppelbindung in eine einfache Bindung derart durchzuführen, dass sie unter Abnahme der freien Energie erfolgt. Das wird bewirkt durch Körper, welche sich anzulagern vermögen. Der Anlagerungsvorgang besteht aus folgenden Einzelvorgängen: 1. Verwandlung der Doppelbindung in eine einfache Bindung, 2. Lösung der Bindung zwischen den beiden Theilen des sich anlagernden Molecüls, 3. Absättigung der freien Valenzen. Die beiden ersten Vorgänge werden wegen der Bildung freier Valenzen eine Zunahme, der dritte eine Abnahme der freien Energie bewirken.

Da die Anlagerungsreactionen thatsächlich freiwillig eintreten, muss die Abnahme der freien Energie überwiegen, und

zwar nicht bloß im ganzen, sondern es muss vom Beginne bis zur Vollendung der Reaction die freie Energie fortwährend abnehmen. Das kann man sich so vorstellen, dass die drei Änderungen der Energie allmählich und gleichzeitig erfolgen; die Lösung der Bindungen erfolgt allmählich, während sich gleichzeitig die anzulagernden Atome oder Atomgruppen immer mehr ihrer endgiltigen Gleichgewichtslage nähern, also ebenso allmählich die Sättigung der frei gewordenen Valenzen bewirken. In jedem Momente muss die Abnahme der freien Energie, welche der allmählich eintretenden Sättigung der Valenzen entspricht, größer sein als die Zunahme, welche der Lösung der früher bestandenen Bindungen entspricht.

Infolge der allmählichen Lösung der Doppelbindung nimmt auch der Widerstand gegen die Drehung der Kohlenstoffatome fortwährend ab. Es wird daher der Augenblick kommen, wo der Widerstand gegen die Drehung klein genug wird, um von den zwischen den Gruppen *a*, *b*, *c* und *d* wirksamen Kräften überwunden zu werden, oder wo die Drehung von Anfang an mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft ist, so dass auch die Umlagerung möglich wird. Es besteht also dann eine zweifache Möglichkeit des Reactionsablaufes. Nimmt man an, dass jede Reaction nur auf einem Wege eintreten kann, d. h. dass während der Reaction die Atome ganz bestimmte Bahnen zurücklegen, so wird der Vorgang bloß zur Anlagerung führen, wenn in jedem Augenblicke die Abnahme der freien Energie für die Anlagerungsreaction größer ist als für die Umlagerungsreaction. Ist dagegen in irgend einem Zeittheilchen die Abnahme der freien Energie für die Umlagerungsreaction die größere, so wird in diesem Zeittheilchen die Verschiebung der Atome im Sinne der Umlagerung erfolgen. Dadurch kommen die Atome (im Sinne der Wislicenus'schen Vorstellungen) in eine Configuration, welche der Anlagerung ungünstiger ist, so dass von da an in jedem Augenblicke die Abnahme der freien Energie für eine Verschiebung im Sinne der Umlagerung größer sein wird, als für eine Verschiebung im Sinne der Anlagerung. Dann wird also die Reaction vollständig im Sinne der Umlagerung verlaufen.

Die Annahme, dass die Reactionen nur auf einem Wege stattfinden, ist aber nicht nothwendig und, wenn man die kinetische Atom- und Molecularhypothese heranzieht, nicht einmal zulässig. Je nach den zufälligen Bewegungszuständen der Atome wird der Weg, den die Atome während einer Reaction zurücklegen, ein verschiedener sein. Es werden daher während der Anfangsstadien der Anlagerung die Atome in einem Theile der reagierenden Molekeln Bahnen zurücklegen, welche der Umlagerung günstiger sind, in einem anderen Theile Bahnen, welche der Anlagerung günstiger sind. Daraus ergibt sich, dass beide Reactionen neben einander eintreten werden, wie es thatsächlich beobachtet wurde. Der Bruchtheil der Molekeln, welcher der einen oder der anderen Reaction unterliegt, wird von den Concentrationen und daher auch von der Zeit unabhängig sein, da die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Atombewegungen hievon nicht beeinflusst wird, insoferne nicht die Änderung der Concentration die Rolle einer Änderung des Mediums spielt. Es folgt also aus der entwickelten Vorstellung das beobachtete constante Umwandungsverhältnis.

Eine rohe mechanische Analogie für diese Auffassung des Vorganges ist etwa folgende. Man denke sich zwei rechteckige Tischplatten in einiger Entfernung nebeneinander mit parallelen Kanten aufgestellt. Die beiden Platten sollen nicht in einer Horizontalebene liegen, sondern eine soll etwas tiefer stehen. Wenn auf der höher stehenden Tischplatte Kugeln liegen, so fallen sie nicht zu Boden, obwohl diesem Vorgange eine Abnahme der potentiellen Energie entsprechen würde; das entspricht dem Ausbleiben der Umlagerung bei Abwesenheit des Katalysators. Nun soll den Kugeln ein Antrieb in horizontaler Richtung ertheilt werden (entsprechend dem Einflusse des Katalysators). Dadurch kommen sie an den Rand der Platte und können zu Boden fallen. Denkt man sich die Kugeln mit geeigneter Stärke derart gestossen, dass sie beim Verlassen der Tischplatte alle die gleiche Geschwindigkeit haben, aber die Richtung verschieden ist, so werden jene Kugeln, deren Geschwindigkeit senkrecht zur Tischkante steht, auf die zweite, niedriger stehende Platte gelangen (entsprechend der Anlagerungsreaction). Kugeln aber, deren Geschwindigkeit auf

der Kante nicht senkrecht steht, haben eine längere Horizontalentfernung zu durchlaufen, ehe sie zur zweiten Tischplatte gelangen. Übersteigt diese Entfernung eine bestimmte Größe, so werden die Kugeln unter das Niveau der zweiten Tischplatte sinken, ehe sie die Horizontaldistanz zurückgelegt haben, und werden daher zu Boden fallen (entsprechend der Umlagerung). In diesem Analogiefalle treten ebenfalls zwei Vorgänge nebeneinander auf, das Übertreten auf die zweite Platte, entsprechend dem Sinne des Antriebes, und das Fallen, welcher letzterer Vorgang nicht im Sinne des Antriebes liegt, wohl aber durch den Antrieb ausgelöst wird.

Die vorstehende Auffassung des Umlagerungsvorganges führt nur Hypothesen ein, welche auch aus anderen Gründen in der Chemie gebraucht werden, nämlich die Valenztheorie, die stereochemische Auffassung der Isomeren bei Kohlenstoffdoppelbindung, die Hypothese von der Nichtdrehbarkeit des doppelt gebundenen und der Freidrehbarkeit des einfach gebundenen Kohlenstoffes, die Existenz von Wechselwirkungen zwischen den in der Molekel vorhandenen nicht direct gebundenen Atomen und die Hypothese von der Existenz von Bewegungen der Atome in der Molekel. Die Annahme eines kontinuierlichen Überganges aus dem Anfangszustand der Molekeln in ihren Endzustand, also die Existenz von Zwischenzuständen folgt mit Nothwendigkeit aus der Atomtheorie. Die Annahme, dass die Entstehung freier Valenzen, als isolierter Vorgang betrachtet, mit einer Zunahme der freien Energie verknüpft ist, ist nichts anderes als eine Umschreibung der Erfahrungsthat, dass organische Verbindungen mit freien Valenzen (zum mindesten in der Regel) nicht existenzfähig sind.

Versucht man die dargelegte Auffassung ihres atomistisch-kinetischen Gewandes zu entkleiden, so erscheinen als wesentliche Elemente die folgenden:

Während in einem Systeme eine Reaction abläuft, sind in demselben nicht bloß die Ausgangsstoffe und die Endproducte der Reaction enthalten, sondern auch, wenn auch in außerordentlich geringer Menge, nicht isolierbare Zwischenformen. Die Ausgangsstoffe verwandeln sich durch eine kontinuierliche Folge von Zwischenformen in die Endproducte. Diese Zwischen-

formen (oder die Reactionsbahnen, wie man kurz sagen kann) sind nicht zu jeder Zeit und an jedem Orte des Reactions-gemisches dieselben. Wenn die Umlagerung von metastabilen Stoffen in stabile nicht freiwillig eintritt, so ist die Annahme möglich, dass die Umlagerung den Übergang in Zwischenformen erfordert, welchen eine höhere freie Energie zukommt als der Anfangsform. Bei Anlagerungsreactionen, welche zugleich Umlagerung bewirken, kommen Zwischenformen vor, von denen aus das Eintreten der Umlagerung auch dann möglich ist, wenn sie vom Anfangszustande des umlagerungsfähigen Stoffes aus nicht von selbst eintreten kann. Es werden eben andere Reactionsbahnen eröffnet, oder, mit anderen Worten, das anlagerungsfähige Reagens verändert die Art der Zwischenformen, die zum Umlagerungsproducte führen.

Die dargelegte Auffassung befindet sich im Einklange mit der Auffassung von Skraup, dass das gleichzeitige Auftreten von Anlagerung und Umlagerung bei der katalytischen Umwandlung von Körpern mit Kohlenstoffdoppelbindung auf einem ursächlichen Zusammenhange der beiden Reactionen beruht. Nur wird der Zusammenhang in anderer Weise aufgefasst. Außerdem aber bildet sie eine Abänderung der Wislicenus'schen Auffassung, dass die Anlagerungsproducte Zwischenproducte der Umlagerung seien. Indem angenommen wird, dass zwar nicht die Anlagerungsproducte selbst, wohl aber Zwischenformen der Anlagerungsreaction Zwischenproducte der Umlagerung sind, werden die Bedenken vermieden, welche der Wislicenus'schen Auffassung entgegenstehen. Die Beständigkeit der Anlagerungsproducte und der Charakter der Reactionen als Nebenwirkungen (nicht Folgewirkungen)* ist mit der Hypothese von der Rolle der Zwischenformen wohl vereinbar. Die Betrachtungen von Wislicenus über den Umlagerungsvorgang und die Configurationsbestimmung können auch bei der abgeänderten Auffassung im wesentlichen bestehen bleiben.

Bewirkt ein Reagens nur Anlagerung und keine Umlagerung, so hat man anzunehmen, dass bei keiner der bei der Anlagerungsreaction möglichen Reactionsbahnen eine Stelle existiert, von der die Fortsetzung der Reaction im Sinne der Umlagerung eine größere Abnahme der freien Energie bewirken würde.

Bewirkt der Katalysator nur Umlagerung, so ist das Entgegengesetzte anzunehmen. Jede der bei der Anlagerung möglichen Reactionsbahnen enthält eine Stelle, von der aus die weitere Umwandlung im Sinne der Umlagerung die begünstigte ist.

Diese Auffassung scheint mir auf alle Umlagerungen der Körper mit Doppelbindung anwendbar zu sein, welche durch gelöste Katalysatoren bewirkt werden.

V. Die Hypothese der Zwischenformen in ihrer Beziehung zum Gesetze der Umwandlungsstufen und zum chemischen Gleichgewichte.

Wenn die Zwischenformen weder isolierbar, noch in Lösung mittelst physikalischer Methoden nachweisbar sind, so beweist dies, dass die Reactionsbahnen mit sehr großer Geschwindigkeit zurückgelegt werden. Dass die Reactionen trotzdem langsam verlaufen, ist dann darauf zurückzuführen, dass (entsprechend den kinetischen Vorstellungen) jeweilig nur ein Theil der Molekeln in reactionsfähigem Zustande ist, und dass bei polymolecularen Reactionen die zur Reaction nöthigen Molecüle verhältnismäßig selten in der für die Reaction geeigneten Weise zusammentreffen.

Isolierbar oder in Lösung nachweisbar scheinen Zwischenformen nur zu sein, wenn sie bestimmten Constitutions- oder Configurationsformeln entsprechen. Solche Zwischenformen sind die Estersäuren bei der Verseifung der Neutralester mehrbasischer Säuren.

Bei nachweisbaren Zwischenformen ist anzunehmen, dass sie einem relativen Minimum oder wenigstens einem Wendepunkte der Curve der freien Energie entsprechen, während dies bei den übrigen Gliedern der continuierlichen Reihe von Zwischenformen nicht der Fall ist. Die treibende Kraft ist proportional dem Gefälle der freien Energie; ist wenigstens für einen Theil der Zwischenform die treibende Kraft der Umwandlung Null, so muss sie nachweisbar sein.

Man sieht wohl, dass diese Betrachtungsweise in engem Zusammenhange mit dem von Ostwald¹ aufgestellten Gesetze

¹ Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., II, 2. S. 444, 447.

der Umwandlungsstufen steht, demzufolge ein chemisches Gebilde »beim Verlassen eines unbeständigen Zustandes nicht den beständigsten Zustand aufsucht, sondern den nächstliegenden, d. h. den (vorübergehend oder dauernd) beständigen, welcher von dem augenblicklichen aus mit dem geringsten Verlust von freier Energie erreicht werden kann«. Wenn bei jeder Reaction eine continuirliche Reihe von Zwischenstufen durchlaufen wird, so müssen jene Zwischenformen, welche auf der Reactionsbahn liegen und nicht mit sehr großer Geschwindigkeit weiter umgewandelt werden, vor dem Endproducte nachweisbar sein.

Es muss schließlich noch dem Einwande begegnet werden, dass die chemischen Gleichgewichte mit dieser Betrachtungsweise unvereinbar seien. Bei Gleichgewichten hat man sich vorzustellen, dass je nach dem zufälligen Zustande der Molekeln die möglichen Reactionsbahnen theils im Sinne der einen, theils der anderen Reaction fallende freie Energie haben, so dass beide Reactionen nebeneinander möglich sind.

VI. Zur Theorie der katalytischen Wirkung.

Analog der katalytischen Umwandlung der Körper mit Kohlenstoffdoppelbindung kann man die Wirkung gelöster Katalysatoren auch in anderen Fällen auf Grund folgender Annahmen deuten: 1. Bei jeder Reaction gehen die Molekeln durch continuirliche Reihen von Zwischenformen aus dem Anfangszustande in den Endzustand über. 2. Gelöste Katalysatoren verändern die bei der Reaction zu durchlaufenden Zwischenzustände (die Reactionsbahnen), indem sie selbst mit dem katalytisch beeinflussbaren Körper in Wechselwirkung zu treten beginnen.¹

Je nachdem das Endproduct der Reaction zwischen dem Katalysator und dem katalytisch beeinflussten Körper auf der Reactionsbahn der katalytisch beschleunigten Reaction liegt oder nicht, handelt es sich um Folgewirkung oder Neben-

¹ Vergl. die Zusammenstellung der bisherigen Theorien über Katalyse in der schönen Arbeit von Bredig und Müller v. Berneck, Zeitschrift für phys. Chemie, 31, 343 (1899).

wirkung. Falls das Endproduct der Reaction zwischen dem Katalysator und dem katalytisch beeinflussbaren Körper in messbarer Menge entsteht, lassen sich die beiden Fälle durch Beobachtung des zeitlichen Reaktionsverlaufes unterscheiden; nur bei Nebenwirkung ist ein constantes Umwandlungsverhältnis möglich.

Über die Art der Reaction zwischen dem Katalysator und dem katalytisch beeinflussbaren Körper wird man allerdings in vielen Fällen Annahmen machen müssen, die nur zu diesem Zwecke erfunden sind. Würde das in allen Fällen gelten, so hätte die ganze Auffassung keine wissenschaftliche Berechtigung. Aber im Falle der Umlagerung unter gleichzeitiger Anlagerung glaube ich gezeigt zu haben, dass die katalytische Wirkung des anlagerungsfähigen Körpers auf die Umlagerung lediglich mit Hilfe von Vorstellungen erklärbar ist, welche ohnedies auch zur Erklärung anderer Thatsachen angenommen sind. Es werden also mit Hilfe derselben Hypothesen verschiedenartige Erscheinungen erklärt; das genügt, um die Zulässigkeit (selbstverständlich aber nicht die Richtigkeit) der Betrachtungsweise darzuthun.

Katalysatoren, welche nur die Reactionsbahnen, aber nicht den durchschnittlichen Zustand der Molekeln der Ausgangsstoffe ändern, wären zu sondern von solchen, welche auch die Beschaffenheit der nicht gerade in Reaction befindlichen Molekeln verändern. Die Beeinflussung der durchschnittlichen Beschaffenheit sämtlicher Molekeln entspricht jenen Erscheinungen, welche als »Einfluss des Mediums« bekannt sind. Dieser Einfluss bethätigt sich ebensowohl bei den Reaktionsgeschwindigkeiten, wie beim optischen Drehungsvermögen¹ und anderen constitutiven Eigenschaften. Ein Stoff, der den Anfangs- und Endzustand der reagierenden Stoffe beeinflusst, muss naturgemäß auch auf die Zwischenstufen der Reaction von Einfluss sein. In diesem Falle ist es denkbar, dass ein Katalysator eine Reaction verzögert, ohne den Eintritt einer zweiten Reaction zu bewirken. Diese Annahme kann jedenfalls nur gemacht werden, wenn die Menge des Katalysators

¹ Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 210.

wenigstens im Verhältnisse zur Menge eines der an der Reaction beteiligten Stoffe nicht unerheblich ist.

Dagegen können katalytische Verzögerungen in homogener Lösung nicht durch die Annahme erklärt werden, dass der Katalysator neue Reactionsbahnen eröffnet, indem er selbst mit den beteiligten Stoffen zu reagieren beginnt; die Vermehrung der möglichen Reactionsbahnen kann nur eine Beschleunigung zur Folge haben. Wenn daher eine katalytische Verzögerung nicht durch Beeinflussung des durchschnittlichen Anfangszustandes der Molecüle erklärt werden kann, so muss vielleicht eine Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und den Zwischenformen der Reaction angenommen werden. Es ist gegenwärtig zwecklos, darauf näher einzugehen.

Für heterogene Katalysatoren wäre als folgerichtige Ergänzung der vorstehenden Anschauungen die Ansicht¹ anzunehmen, dass die Contactsubstanz oder ihre Oberfläche als das Medium zu betrachten ist, in welchem die Reaction vor sich geht. Die von Bredig und Müller v. Berneck beobachtete »Vergiftung« heterogener Katalysatoren (Platin) durch Spuren von Blausäure ist vielleicht als Veränderung der Oberfläche aufzufassen. Da nur die Veränderung einer außerordentlich dünnen Oberflächenschichte angenommen werden muss, genügen sehr kleine Mengen des Giftes.

VII. Umwandungsverhältnis und Temperatur.

Skraup hat bei der Umwandlung des Cinchonins gezeigt, dass das Umwandungsverhältnis nicht bloß von der Zeit und der Säureconcentration, sondern (zwischen 0 und 25°) auch von der Temperatur unabhängig ist.

Diese Erscheinung ist nicht ganz unerwartet. Wie van t' Hoff² hervorgehoben hat, ist der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeitsconstanten bei den meisten Reactionen ein ziemlich gleichmäßiger, indem ein Ansteigen der Temperatur

¹ Vergl. Bredig und Müller v. Berneck, Zeitschrift für phys. Chem., 31, 349 [1899], Bodenstein, Gasreactionen in der chemischen Kinetik. Leipzig, Engelmann, 1899, S. 101. Es ist übrigens nicht nöthig, dass alle katalytischen Vorgänge unter dieselbe Erklärung passen.

² Vorlesungen über theoret. und phys. Chem., I, 224.

um 10° eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Constanten bewirkt. Dass insbesondere der Einfluss der Temperatur auf die Umlagerung des Cinchonins und auf die Anlagerung ein ähnlicher sein werde, ist darum wahrscheinlich, weil an beiden Reactionen diese beiden Stoffe beteiligt sind.

Wie aus den Formeln am Schlusse des Abschnittes II dieser Mittheilung hervorgeht, ist das Umwandlungsverhältnis K gleich dem Verhältnisse der Geschwindigkeitsconstanten der beiden Reactionen. Seien diese Constanten bei der Temperatur T k_1 und k_2 , so sind sie unter der Annahme, dass beide Reactionen von der Temperatur in der gleichen Weise beeinflusst werden, bei der Temperatur T_1 αk_1 und αk_2 . Für das Umwandlungsverhältnis hat man $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\alpha k_1}{\alpha k_2}$; es ist also von der Temperatur unabhängig, wenn der Temperatureinfluss auf beide Reactionen gleich ist. Letzteres ist, wie erwähnt, auf Grund eines Analogieschlusses als wahrscheinlich annähernd zutreffend zu betrachten.

Die atomistisch-kinetischen Anschauungen führen noch entschiedener zur Unabhängigkeit des Umwandlungsverhältnisses von der Temperatur, wenn man annehmen kann, dass die Configuration der Molecüle und die in ihnen wirksamen Kräfte dieselben bleiben. Insolange die Temperaturerhöhung nicht die directe Umlagerung oder andere neue Reactionen ermöglicht, beginnt jede Umsetzung mit der Wechselwirkung von Cinchonin- und Halogenwasserstoffmolekeln; je nach den zufälligen Bewegungszuständen der Atome tritt Anlagerung oder Umlagerung ein. Die Temperaturerhöhung steigert die Atombewegungen, und zwar sowohl jene, welche die Umlagerung, als auch jene, welche die Anlagerung begünstigen, in gleicher Weise. Es ist also kein Grund vorhanden, warum eine Temperaturänderung das Verhältniss der Molecüle, welche der Anlagerung und der Umlagerung unterliegen verändern sollte.

Zusammenfassung.

1. Aus dem von Skraup nachgewiesenen constanten Umwandlungsverhältnisse ergibt sich, dass die beiden bei der

Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Cinchonin eintretenden Reactionen (Anlagerung und Umlagerung) Nebenreactionen sind, an welchen dieselben Stoffe im selben Molekelverhältnisse betheiligt sind. Man kann annehmen, dass nicht dissociierte Halogenwasserstoffsäure addiert wird und dass die Umlagerung durch die undissociierte Halogenwasserstoffsäure katalytisch beschleunigt wird.

2. Zwischen der Anlagerungs- und der Umlagerungsreaction kann ein ursächlicher Zusammenhang angenommen werden auf Grund einer atomistisch-kinetischen Vorstellung, welche nur die Benützung von bereits aus anderen Gründen angenommenen Hypothesen bedingt und auch mit der Unabhängigkeit des Umwandlungsverhältnisses von der Temperatur in Einklang steht.

3. Katalytische Beschleunigungen in homogener Lösung lassen sich durch die Annahme erklären, dass bei jeder chemischen Reaction eine continuierliche Folge von Zwischenzuständen durchlaufen wird und dass der Katalysator, indem er mit den reagierenden Körpern in Wechselwirkung tritt, die Art der Zwischenzustände derart verändert, dass die Reaction ermöglicht oder beschleunigt wird.

Einleitung zur Geschichte der Naturwissenschaften
Die Naturwissenschaften sind diejenige Wissenschaft, die sich mit der Erforschung der Natur beschäftigt. Sie ist eine der ältesten Wissenschaften und hat sich im Laufe der Jahrhunderte immer weiter entwickelt. Die Naturwissenschaften sind in verschiedene Bereiche unterteilt, wie zum Beispiel die Physik, die Chemie, die Biologie und die Geologie. Jede dieser Wissenschaften hat ihre eigenen Gesetze und Methoden. Die Naturwissenschaften sind wichtig, um die Welt um uns herum zu verstehen und um die Probleme der Menschheit zu lösen. Sie sind die Grundlage für viele andere Wissenschaften und für die Technologie, die wir heute nutzen. Die Naturwissenschaften sind auch wichtig, um die Umwelt zu schützen und um die Ressourcen der Erde zu bewahren. Sie sind eine der wichtigsten Säulen der menschlichen Zivilisation.

Die Naturwissenschaften sind eine der wichtigsten Säulen der menschlichen Zivilisation. Sie sind die Grundlage für viele andere Wissenschaften und für die Technologie, die wir heute nutzen. Die Naturwissenschaften sind auch wichtig, um die Umwelt zu schützen und um die Ressourcen der Erde zu bewahren. Sie sind eine der wichtigsten Säulen der menschlichen Zivilisation. Die Naturwissenschaften sind eine der wichtigsten Säulen der menschlichen Zivilisation. Sie sind die Grundlage für viele andere Wissenschaften und für die Technologie, die wir heute nutzen. Die Naturwissenschaften sind auch wichtig, um die Umwelt zu schützen und um die Ressourcen der Erde zu bewahren. Sie sind eine der wichtigsten Säulen der menschlichen Zivilisation.

Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd

von

C. Pomeranz.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1900.)

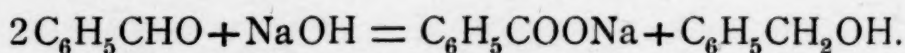
Die Veränderungen, welche Aldehyde durch die Einwirkung von Alkalien erleiden, gehören unzweifelhaft zu den merkwürdigsten chemischen Vorgängen, und die Mannigfaltigkeit der hierbei aus ersteren entstehenden Körper macht diese Art von Reactionen für den Chemiker zu einer wahren Fundgrube neuer Verbindungen. Außerordentlich zahlreiche und sorgfältige Untersuchungen sind daher auf diesem Gebiete ausgeführt worden, doch betreffen dieselben hauptsächlich die Endproducte der Reaction, ohne uns Aufschluss über den Mechanismus der letzteren zu geben.

Ihrem Verlaufe nach kann man derartige Reactionen in zwei Gruppen eintheilen.

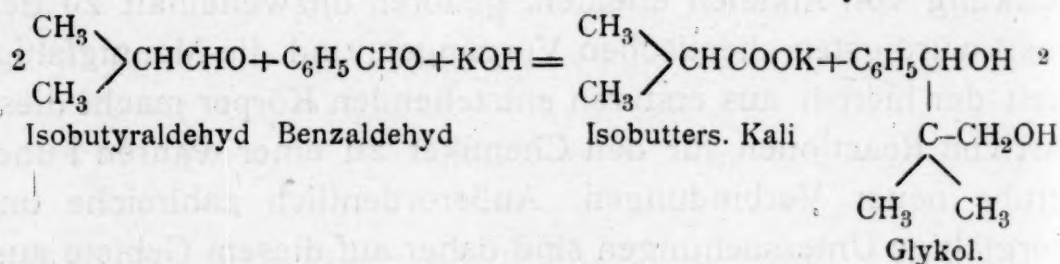
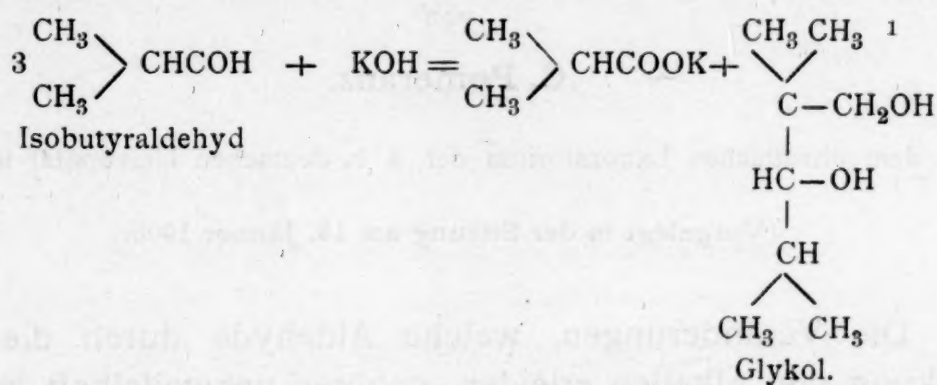
Die erste Gruppe umfasst alle diejenigen Vorgänge, bei denen die Menge des beteiligten Alkalis unverändert bleibt, dasselbe also katalytisch wirkt. Hierher gehören: die Aldolcondensation, die Bildung ungesättigter Aldehyde und vielleicht auch des Benzoin. (Die Entstehung der ungesättigten Aldehyde ist als secundäre Reaction aufzufassen.)

In die zweite Gruppe sind alle diejenigen Fälle einzureihen, in denen beim Zusammenbringen von Aldehyden mit Alkalien aus ersteren gleichzeitig Alkohole und Säuren entstehen. Hier nimmt in dem Maße, als die Reaction fortschreitet, die Menge

der Basis ab. Die Überführung des Benzaldehyds in Benzoesäure und Benzylalkohol (Cannizaro) ist ein classisches Beispiel derartiger Vorgänge.



Mitunter finden beide Arten von Umwandlungen gleichzeitig statt, also Aldolbildung verbunden mit Oxydation und Reduction. Zur Illustration dieses eigenthümlichen Verhaltens gewisser Aldehyde gebe ich einige im Lieben'schen Laboratorium ausgeführte Synthesen von Glykolen wieder.



Dass die vorstehenden und ähnliche Reaktionsgleichungen nicht immer der Ausdruck des wahren Reactionsverlaufes sind, liegt auf der Hand; wir combinieren ja dieselben aus den in Wechselwirkung gebrachten Verbindungen und den Endproducten, was dazwischen ist, wird nicht berücksichtigt. Auch lassen uns derartige Gleichungen in Fällen, die der Gruppe 2 angehören, im Unklaren darüber, ob der undissociierte Theil der Alkalien oder die Ionen an der Umsetzung theilnehmen.

Es war naheliegend, zur Beantwortung solcher Fragen chemisch - physikalische Untersuchungsmethoden heranzuziehen, da dieselben noch häufig zum Ziele führen, wenn uns

¹ Fossek, Monatshefte für Chemie, 1883, S. 462.

² Reik, ibid., 1897, S. 598.

die gewöhnlich in Anwendung kommende analytische Untersuchung der Reaktionsproducte im Stiche lässt. Im nachstehenden erlaube ich mir, über einen derartigen Versuch zu berichten.

Es wurde der zeitliche Verlauf der Reaction bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd studiert, um die Ordnung des Vorganges und die Wirkungsweise des NaOH in diesem Falle festzustellen. Da Benzaldehyd in Wasser schwer löslich ist und man sowohl in wässriger, als auch in verdünntalkoholischer Lösung zu denselben Endproducten, Benzoessäure und Benzylalkohol, gelangt, verwendete ich für sämtliche Versuche 75procentigen Alkohol als Lösungsmittel. Statt des gewöhnlich in Anwendung kommenden Kaliumhydroxyds nahm ich Natriumhydroxyd, weil eine von allen Verunreinigungen freie Lösung des letzteren in verdünntem Alkohol aus Natrium, Alkohol und Wasser leicht hergestellt werden kann. Durch zahlreiche Vorversuche, die ich hier nicht anführe, wurden die für die Messungen geeigneten Concentrationen der reagierenden Molecülgattungen ermittelt. Dieselben mussten etwas grösser, als dies gewöhnlich üblich ist, gewählt werden, da andernfalls der Fortschritt der Reaction ein so langsamer ist, dass die Messungen ganz illusorisch werden.

Als Versuchstemperatur wurde 30° C. gewählt. Die Bestimmung der nach einer gewissen Zeit umgesetzten Menge von NaOH erfolgte durch Titration der Lösung mittelst $\frac{2}{10}$ -Normalsäure. Die Differenz zwischen dem ursprünglichen und jeweiligen Titre der Lösung entspricht dem verbrauchten Natriumhydroxyd und gibt gleichzeitig die in Reaction getretene Menge von Benzaldehyd an. Bevor ich zur Besprechung der Untersuchungsergebnisse übergehe, will ich in Kürze die Versuchsanordnung beschreiben, deren ich mich bediente.

In einem 200 cm^3 fassenden, mit Marke versehenen Kolben, dessen Hals oberhalb der Marke derart erweitert ist, dass er einen doppelt durchbohrten Pfropf aufnehmen kann, wurde Benzaldehyd in 75procentigem Alkohol gelöst, der Kolben mit Stickstoff gefüllt und im Thermostaten auf die Versuchstemperatur gebracht. Zur Benzaldehydlösung wurde hierauf

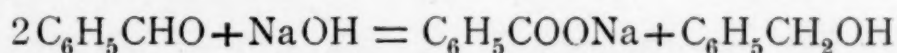
die berechnete Menge einer 10procentigen NaOH-Lösung¹ hinzugefügt 75procentiger Alkohol bis zur Marke nachgefüllt und der Kolbeninhalt durchgeschüttelt. Sowohl die NaOH-Lösung, als auch den zum Verdünnen dienenden Alkohol brachte ich einige Zeit vor dem Gebrauche in den Thermostaten. Es konnte daher der Augenblick des Zusatzes der NaOH-Lösung zum Benzaldehyd als Anfang der Zählung der Reaktionsdauer angenommen werden, was auch in einigen Fällen geschah. Der Kolben wurde nun mit einem doppelt durchbohrten Pfropf versehen; in die eine Bohrung passte ein bis auf den Boden des Gefäßes reichendes Glasrohr, welches die Communication zwischen dem Kolbeninhalt und einer 10 cm^3 fassenden Quetschhahnpipette, ähnlich der von Ostwald² zum Kalibrieren von Büretten benützten, herstellte, in die zweite Bohrung ein im Kolbenhalse mündendes, rechtwinkelig abgebogenes Rohr, durch welches Luft in den Apparat mittels eines Gummiballons eingepresst werden konnte. Zwischen Gummiballon und Kolben war eine Waschflasche mit alkalischer Pyrogallollösung eingeschaltet, um die Luft sauerstofffrei zu machen.

Die Verbindung zwischen Kolben, Waschflasche und Messpipette konnte durch entsprechend angebrachte Klemmen nach Belieben hergestellt oder unterbrochen werden. Diese Anordnung gestattet die Entnahme der für die Titration nöthigen Flüssigkeitsmenge aus dem Reaktionsgemische bei vollständigem Ausschlusse des Luftsauerstoffs. Die Pipette wurde vor jeder Messung mit der Reaktionsflüssigkeit ausgespült. Um die Ausscheidung von Benzaldehyd beim Zusatze der wässrigen Säurelösung zu vermeiden, mischte ich der zu titrierenden Flüssigkeit 20 cm^3 Alkohol bei; dadurch war der Farbumschlag in der sich kaum trübenden Flüssigkeit deutlich sichtbar.

¹ Die NaOH-Lösung enthielt in 100 Theilen 90 Theile 75procentigen Alkohol und 10 Theile NaOH.

² Ostwald, Physiko-chemische Messungen, S. 103.

Bezeichnet a die ursprüngliche Concentration des NaOH (Anzahl der Grammoecüle im Liter), b die des Benzaldehyds, x die nach der Zeit t umgesetzte Menge NaOH; dann ist, wie aus der Reaktionsgleichung



ersichtlich, die Menge des aus dem Gemische verschwundenen Benzaldehyds $= 2x$.

Die Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit lautet daher:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^m(b-2x)^n. \quad \dots 1)$$

In diesem Ausdrucke bedeuten m und n die Anzahl der an der Reaction theilnehmenden NaOH, respective Benzaldehydmolecüle.

Die Gleichung 1 lässt sich leicht auf die Form

$$\frac{dx}{dt} = 2^n K(a-x)^m \left(\frac{b}{2} - x\right)^n \quad \dots 2)$$

bringen.

Die nächstliegende Annahme ist nun, dass die Reaction entsprechend der oben angeführten Gleichung dritter Ordnung sei, dann geht 2) in

$$\frac{dx}{dt} = 4K(a-x) \left(\frac{b}{2} - x\right)^2 \quad \dots 3)$$

über.

Bei allen von mir ausgeführten Versuchen wurden die Concentrationen des Natriumhydroxyds und Benzaldehyds derart gewählt, dass entweder $b = 2a$ oder $b = a$ war.

Für den ersten Fall wird aus 3)

$$\frac{dx}{dt} = 4K(a-x)^3, \quad \dots 4)$$

für den zweiten Fall

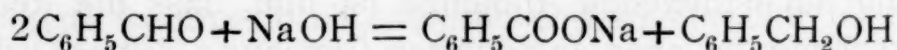
$$\frac{dx}{dt} = 4K(a-x) \left(\frac{a}{2} - x\right)^2. \quad \dots 5)$$

Durch Integration der beiden letzten Differentialgleichungen erhält man unter Berücksichtigung, dass für $t=0$ auch $x=0$ ist:

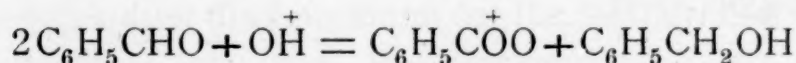
$$\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} = 8Kt, \quad \dots 6)$$

$$\frac{x}{\frac{a}{2} - x} + \ln \frac{2\left(\frac{a}{2} - x\right)}{a-x} = a^2 Kt. \quad \dots 7)$$

In den vorstehenden Ableitungen ist die active Masse des NaOH der Gesamtmenge desselben $(a-x)$ gleichgesetzt worden; das ist aber thatsächlich nicht der Fall. Das NaOH ist nämlich nach der elektrolytischen Dissociationstheorie von Arrhenius in wässriger und, wie neuere Untersuchungen von Cohen, Carrara und Anderen zeigen, auch in verdünnt-alkoholischer Lösung zum größten Theile in die Ionen — Na und OH — zerfallen. Es fragt sich daher, welcher Theil des Alkalis, das undissociierte NaOH oder die OH-Ionen, an der Reaction theilnehme, ob also die Reaction nach dem Schema



oder



verläuft.

Im ersten Falle ist die wirksame Menge des Ätznatrons gleich $(1-\alpha)(a-x)$, im zweiten Falle $\alpha(a-x)$ zu setzen, wenn mit α , wie üblich, der dissociierte Bruchtheil eines Gramm-molecüls bezeichnet wird.

Eine weitere, noch zu erledigende Frage ist die folgende:

Bleibt der Dissociationsgrad α des NaOH, während seine Concentration im Laufe eines Versuches sich ändert — indem ja Natriumbenzoat entsteht —, constant, oder ist derselbe eine Function der abnehmenden Concentration des Alkalis?

Folgende Überlegung zeigt nun, dass für den Fall, als das entstandene Natriumbenzoat vollständig dissociiert angenommen wird, sowohl α , als auch $(1-\alpha)$ bloß von der Anfangsconcen-

tration der NaOH-Lösung abhängt, daher während der ganzen Versuchsdauer constant ist. Nach dem Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage ist

$$C_{NaOH} = K_1 C_{OH} C_{Na},$$

wenn mit C_{NaOH} , C_{OH} , C_{Na} die Concentrationen des undissoziierten Natrons, respective der Hydroxyl- und Na-Ionen bezeichnet wird. Die Concentration der NaOH-Lösung C ist aber gleich $C_{NaOH} + C_{OH}$, daher $C_{NaOH} = C - C_{OH}$. Führt man diesen Wert für C_{NaOH} in die obere Gleichung ein, so erhält man die Beziehung

$$C_{OH} = \frac{C}{1 + K_1 C_{Na}}.$$

Da nun nach der Voraussetzung die Concentration der Na-Ionen, C_{Na} , sich nicht ändert, so ist der Ausdruck

$$\frac{1}{1 + K C_{Na}} = \text{Const.}$$

Die Concentration der Hydroxylionen C_{OH} ist daher stets der gleiche Bruchtheil des im Reaktionsgemisch noch vorhandenen Natriumhydroxyds.

In ähnlicher Weise lässt sich zeigen, dass auch die Concentration der undissoziierten NaOH, C_{NaOH} , ein constanter Bruchtheil des durch die Reaction nicht consumierten Alkali ist:¹

$$C_{NaOH} = \frac{K_1 C}{1 + K_1 C_{Na}}.$$

Die Constante K in den Ausdrücken 4, 5, 6 und 7 ist daher durch $k\alpha$, respective $k(1-\alpha)$ zu ersetzen, wo k eine neue Constante bezeichnet, je nachdem die Hydroxylionen oder die nicht dissociierten NaOH-Molecüle in Betracht kommen.

¹ Zu denselben Schlüssen gelangt man auch mit Hilfe der Theorie der isohydrischen Lösungen von Arrhenius. Diese bleibt auch dann noch in Kraft, wenn man die Giltigkeit des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes fallen lässt. Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chemie, Bd. XXXI, S. 218.

Zusammenstellung der Versuche.

In den folgenden Tabellen bedeutet t die Zeit in Minuten, $a-x$ die Concentration des NaOH. Die Constante K_3 ist für die ersten fünf Versuche aus Gleichung 6 berechnet:

$$8Kt = \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \cdot^1$$

Die Zählung der Reaktionsdauer wurde bei diesen Versuchen nicht vom Momente des Zusammenbringens des Natrons mit der Benzaldehydlösung, sondern von einem späteren Zeitpunkt begonnen, der in den Tabellen mit 0 bezeichnet ist.

Versuchsreihe I.

Anfangsconcentration des Natrons = 0.375.²

Anfangsconcentration des Benzaldehyds = 0.75.

t	$a-x$	K_3	K_4
0	0.358	—	—
80	0.343	0.00109	0.00300
280	0.316	0.00098	0.00293
510	0.290	0.00101	0.00313
825	0.260	0.00106	0.00353
1395	0.234	0.00094	0.00354

Versuchsreihe II.

Anfangsconcentration des Natrons = 0.50.

Anfangsconcentration des Benzaldehyds = 1.00.

t	$a-x$	K_3	K_4
	0.470	—	—
60	0.440	0.00170	0.00366
117	0.412	0.00144	0.00331
157	0.397	0.00143	0.00341

¹ a_0 = dem ersten $(a-x)$ -Werte in den Tabellen, entsprechend $t = 0$.

² Grammolecüle im Liter.

Versuchsreihe III.

Anfangskonzentration des Natrons = 0.625.

Anfangskonzentration des Benzaldehyds = 1.25.

t	$a-x$	K_3	K_4
0	0.590	—	—
34	0.544	0.00186	0.00325
84	0.496	0.00177	0.00320
308	0.370	0.00186	0.00400
458	0.330	0.00172	0.00410

Versuchsreihe IV.

Anfangskonzentration des Natrons = 0.75.

Anfangskonzentration des Benzaldehyds = 1.5.

t	$a-x$	K_3	K_4
0	0.696	—	—
18	0.642	0.00251	0.00376
34	0.602	0.00255	0.00371
104	0.494	0.00245	0.00418
209	0.410	0.00238	0.00458
302	0.368	0.00225	0.00466
369	0.346	0.00215	0.00475

Versuchsreihe V.

Anfangskonzentration des Natrons = 1.

Anfangskonzentration des Benzaldehyds = 2.

t	$a-x$	K_3	K_4
0	0.74	—	—
32	0.61	0.00336	0.00504
72	0.52	0.00325	0.00536
107	0.48	0.00289	0.00511

In den Tabellen VI und VII wurde die Constante K_3 mit Hilfe der Gleichung 7 berechnet, da in diesen Versuchsreihen die Anfangskonzentrationen des NaOH und des Benzaldehyds gleich waren.

Die Zählung der Zeit t begann vom Momente der Vermischung der reagierenden Bestandtheile.

Versuchsreihe VI.

Anfangskonzentration des Natrons = 0.3227.

Anfangskonzentration des Benzaldehydes = 0.3227.

t	x	K_3	K_4
0	0	—	—
365	0.012	0.00089	0.00342
1425	0.034	0.00092	0.00346
2670	0.052	0.00089	0.00356
4230	0.063	0.00084	0.00328
5655	0.072	0.00081	0.00317

Versuchsreihe VII.

Anfangskonzentration des Natrons = 0.75.

Anfangskonzentration des Benzaldehydes = 0.75.

t	x	K_3	K_4
0	0	—	—
78	0.076	0.00307	0.00428
135	0.109	0.00295	0.00430
268	0.154	0.00263	0.00481
393	0.198	0.00293	0.00435
570	0.218	0.00268	0.00448
1425	0.282	0.00262	0.00490
2775	0.312	0.00236	0.00480

Vergleicht man die in den Tabellen eingetragenen Constanten für eine Reaction dritter Ordnung K_3 , so überzeugt man sich, dass dieselben in den Versuchsreihen mit verdünnteren Lösungen (innerhalb einer jeden Versuchsreihe) eine befriedigende Übereinstimmung zeigen, obwohl eine continuirliche Abnahme mit fortschreitender Reaction nicht zu verkennen ist. Noch viel auffallender ist diese Abnahme der K_3 -Werte in den Versuchsreihen mit concentrirteren Lösungen; dieselbe erklärt sich, wie ich später zeigen werde, durch eine Complication des Vorganges. Die Constanten der verschiedenen Versuchsreihen stimmen miteinander nicht überein, sondern nehmen mit steigender Concentration zu. Nun ist nach den Erörterungen auf Seite 7 $K_3 = k\alpha$ oder $k(1-\alpha)$, wo α den Dissociationsfactor des NaOH bezeichnet; es müsste daher die Constante K_3 , falls bloß die OH-Ionen in Betracht kämen, also $K_3 = k\alpha$ wäre, mit steigender Concentration fallen, da ja die Dissociation der Elektrolyte mit zunehmender Concentration kleiner wird.

Im vorliegenden Falle findet gerade das Gegentheil statt, es kann daher nur

$$K_3 = k(1-\alpha) \quad \dots 8)$$

sein; d. h. von den NaOH-Moleculen betheiligen sich an der Reaction bloß die nicht dissociierten, deren Zahl im Verhältnisse zur Gesamtmenge des Alkalis gering ist.

Ein weiteres interessantes Ergebniss ist das folgende:

Dividirt¹ man die Constanten K_3 in den Tabellen I bis VI durch die entsprechenden Anfangsconcentrationen der NaOH-Lösungen a :

I	II	III	IV	V	VI
$\frac{0.00109}{0.375}$	$\frac{0.0017}{0.50}$	$\frac{0.00186}{0.625}$	$\frac{0.00251}{0.75}$	$\frac{0.00336}{1.0}$	$\frac{0.00089}{0.3227}$

so erhält man

0.0029	0.0034	0.0029	0.0033	0.00336	0.0028,
--------	--------	--------	--------	---------	---------

Mittel 0.0031.

$$\frac{K_3}{a} = \frac{k(1-\alpha)}{a} = 0.0031 = \text{Const.}$$

¹ Ich verwende die ersten Constanten in den Tabellen

Aus der vorstehenden Gleichung folgt, da k für alle Fälle constant ist, $(1-\alpha)$ dagegen mit der Concentration a variiert, dass $\frac{1-\alpha}{a}$ ebenfalls eine Constante darstellt; oder $(1-\alpha)$ — der undissociierte Bruchtheil eines Grammoecüles Natriumhydroxyd — ist proportional der Concentration a der Natronlösung.¹

$$1-\alpha = \kappa a. \quad \dots 9)$$

Die Bildung von Benzoesäure und Benzylalkohol aus Benzaldehyd und Natriumhydroxyd ist also eine Reaction dritter Ordnung. Von der Basis betheiligen sich an der Reaction bloß die undissociierten Molecüle.

Nachdem die Hauptaufgabe, die ich mir zu Beginn der Untersuchung gestellt hatte, die Auffindung der Reaktionsordnung und der Wirkungsweise des Alkalis, erledigt war, suchte ich die Ursache der Abnahme der K_3 -Werte — innerhalb der einzelnen Versuchsreihen — mit der Zeit ausfindig zu machen.

Es war von vornherein wahrscheinlich, dass diese Abweichungen bloß auf Rechnung des NaOH zu setzen seien. Um nun die Wirkungsweise des letzteren möglichst rein hervortreten zu lassen, bediente ich mich der Methode der Isolierung, welche von Ostwald und van t'Hoff zur Feststellung der Reaktionsordnung complicierterer Vorgänge vorgeschlagen worden ist.

Wählt man nämlich die Concentrationen des Benzaldehyds b und des Natriumhydroxyds a derart, dass b gegen a sehr groß ist, so kann man die Abnahme von b während der Reaction vernachlässigen, b also constant setzen.

Die Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt dann folgende einfache Form an:

$$\frac{dx}{dt} = Kb(a-x). \quad \dots 10)$$

Dieser Ausdruck ist gleich dem eines Vorganges erster Ordnung. Der wirksame Körper, dessen Concentration sich

¹ Wie bei sehr verdünnten wässerigen Lösungen binärer Elektrolyte.

ändert, ist bloß das NaOH, daher muss der Einfluss der wechselnden Mengen desselben auf die Constante K innerhalb einer Versuchsreihe besonders deutlich hervortreten.

Von den soeben entwickelten Gesichtspunkten ausgehend, habe ich zwei Versuchsreihen ausgeführt, deren Resultate in den nachstehenden Tabellen eingetragen sind.

Die Constanten K_1 sind mit Hilfe der bekannten Gleichung für monomoleculare Reactionen

$$K_1 = \log \frac{a_0}{a-x} \quad \dots 11)$$

berechnet.

Versuchsreihe VIII.

Anfangsconcentration des Benzaldehydes = 2·36.

Anfangsconcentration des NaOH = 0·25.

t	$a-x$	K_1	K_2
0	0·198	—	—
23	0·185	0·00128	0·0154
119	0·150	0·00101	0·0136
212	0·124	0·00096	0·0142
299	0·102	0·00098	0·0158
454	0·080	0·00086	0·0164

Versuchsreihe IX.

Anfangsconcentration des Benzaldehydes = 2·36.

Anfangsconcentration des NaOH = 0·175.

t	$a-x$	K_1	K_2
0	0·128	—	—
31	0·121	0·00078	0·0145
78	0·113	0·00069	0·0133
218	0·094	0·00061	0·0130
338	0·077	0·00065	0·0153
448	0·068	0·00061	0·0153

¹ $a_0 = (a-x)$ für $t = 0$.

Die Werte K_1 in den Tabellen VIII und IX, die einer monomolekularen Reaction entsprechen, sind, wie man sich leicht überzeugt, weit davon entfernt, constant zu sein, sondern nehmen continuierlich ab. Dagegen stimmen die in den mit K_2 bezeichneten Rubriken eingetragenen Constanten in jeder einzelnen Versuchsreihe recht gut untereinander überein und behalten in beiden Reihen trotz der verschiedenen Anfangsconcentrationen denselben Wert, im Mittel 0·0144.

Die Constanten K_2 sind für eine Reaction zweiter Ordnung nach der Formel

$$Kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$$

berechnet.

Überdies habe ich noch die Reactionsordnung nach der von van t'Hoff für gestörte Vorgänge angegebenen Methode¹ bestimmt.

$$n = \frac{\log \frac{v_1}{v_2}}{\log \frac{c_1}{c_2}}$$

n bedeutet die Ordnung, v_1 und v_2 die Anfangsgeschwindigkeiten, c_1 und c_2 die entsprechenden Anfangsconcentrationen. Aus den Tabellen VIII und IX ergibt sich:

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{0\cdot013}{23} = 0\cdot00056; & \frac{v_1}{v_2} &= 2\cdot45 \\ v_2 &= \frac{0\cdot007}{31} = 0\cdot000228 \\ c_1 &= 0\cdot191; & \frac{c_1}{c_2} &= 1\cdot54 \\ c_2 &= 0\cdot124; \\ n &= \frac{\log 2\cdot45}{\log 1\cdot54} & &= 2\cdot07, \end{aligned}$$

also sehr nahe = 2.

Dieses überraschende Resultat, nach welchem die active Menge des NaOH nicht mit der ersten, sondern mit der zweiten

¹ Diese Methode kann hier zur Berechnung der Reactionsordnung ebenfalls verwendet werden, da K_2 in VIII und IX um denselben Mittelwert schwanken.

Potenz seiner Concentration in die Differentialgleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit eintreten sollte:

$$\frac{dx}{dt} = 4K(a-x)^4 \quad \dots 12)$$

$$\frac{dx}{dt} = 4K(a-x)^2 \left(\frac{a}{2} - x \right)^2, \quad \dots 13)$$

die Reaction also vierter Ordnung wäre, veranlassten mich, die Versuchsergebnisse nach dieser Richtung umzurechnen. Die letzte Spalte in den Tabellen I bis VII enthält die Constanten K_4 für eine Reaction vierter Ordnung.

Die Constante K_4 ergibt sich aus den Gleichungen 14 und 15, die durch Integration der Ausdrücke 12 und 13 erhalten werden.

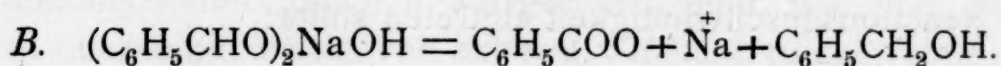
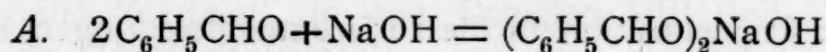
Die Integration liefert mit Rücksicht darauf, dass für $t = 0$, $x = 0$ ist,

$$\frac{1}{(a-x)^3} - \frac{1}{a^3} = 12Kt \quad \dots 14)$$

$$\frac{1}{a^2} \left[\left[\frac{1}{\frac{a}{2} - x} - \frac{1}{a-x} + \frac{4}{a} \ln \frac{\frac{a}{2} - x}{a-x} \right] - \left[\frac{3}{a} + \frac{4}{a} \ln \frac{1}{2} \right] \right] = Kt \dots 15)$$

Vergleicht man die K_3 mit den K_4 Werten, so überzeugt man sich, dass dort, wo die Reaction rasch verläuft, also in den concentrirteren Lösungen und namentlich am Anfang, K_4 constanter ist als K_3 , das Umgekehrte jedoch, — K_3 constant — in verdünnten Lösungen stattfindet.

Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich nun auf folgende Weise. Bei der Aufstellung der Differentialgleichung für die Geschwindigkeit einer Reaction dritter Ordnung, wurde vorausgesetzt, dass zwei Molecüle Benzaldehyd mit einem Molecül undissociierten NaOH sich in benzoesaures Natrium und Benzylalkohol umsetzen (das Natriumbenzoat in $C_6H_5COO^-$ und Na-Ionen zerfallen). Die Reaction verläuft jedoch sehr wahrscheinlich in zwei Phasen:



Diese Annahme ist umso plausibler, als ja Claisen¹ gezeigt hat, dass Benzaldehyd und Natriumalkoholat ein Additionsproduct $(C_6H_5CHO)_2NaOC_2H_5$ geben, welches durch Wasser in Benzoesäure und Benzylalkohol zerlegt wird. Eine analoge Verbindung, $(C_6H_5CHO)_2NaOH$, erhält man auch beim Zusammenbringen von Benzaldehyd mit festem Ätznatron. Wir haben also in unserem Falle zwei Reactionen zu berücksichtigen, von denen die erste (A) dritter Ordnung, die zweite (B) erster Ordnung ist. Die Bildung einer bestimmten Menge m des Additionsproductes geht daher — als Vorgang dritter Ordnung — in concentrirter Lösung viel rascher vor sich als in verdünnter, während die Zeit, in der dieselbe Menge m des Additionsproductes in Natriumbenzoat und Benzylalkohol zerfällt — als Vorgang erster Ordnung —, von der Concentration unabhängig ist. Erfolgt nun der Zerfall des Additionsproductes sehr langsam (im Vergleiche zu seiner Bildungsgeschwindigkeit), so werden bei der Entstehung von x Molecülen desselben aus Benzaldehyd und Natriumhydroxyd auch x Na-Ionen aus dem Reaktionsgemisch verschwinden, da das Additionsproduct kein Salz, daher auch nicht ionisirt ist. Man wird also den Factor $(1-\alpha)$ gleich αa , mit dem die Concentration des NaOH ($a-x$) in den Differentialgleichungen multiplicirt werden muss, und der nur unter der Voraussetzung der Constanz von C_{Na} in ein und derselben Versuchsreihe beständig ist, durch $\alpha(a-x)$ zu ersetzen haben.

Die Differentialgleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit lauten in diesem Falle, obwohl der Vorgang von der dritten Ordnung ist:

$$\frac{dx}{dt} = 4k\alpha(a-x)^4 \quad \dots 16)$$

und

$$\frac{dx}{dt} = 4k\alpha[a-x]^2 \left[\frac{b}{2} - x \right]^2 \quad \dots 17)$$

¹ Berl. Ber., 20, 864.

So kommt es, dass die Reaction scheinbar von der vierten Ordnung wird.

In verdünnten Lösungen, wo Bildung und Zerfall des Additionsproductes fast gleichzeitig vor sich gehen, die Na-Ionen also immer wieder regeneriert werden, behält die Beziehung

$$1 - \alpha = \alpha a$$

ihre Giltigkeit, und das Bild des Reaktionsverlaufes ist das eines Vorganges dritter Ordnung.

In analoger Weise erklärt sich die gute Constanz der K_2 -Werte in den Versuchsreihen VIII und IX. Hier sind infolge des bedeutenden Überschusses an Benzaldehyd, der nahezu ein Viertel Volum des Reaktionsgemisches einnimmt, die Bedingungen für eine große Bildungsgeschwindigkeit des Additionsproductes sehr günstig, während gleichzeitig durch Verminderung der Concentration des Wassers der Zerfall desselben in Natriumbenzoat und Benzylalkohol langsamer erfolgt als in den Versuchsreihen I bis VII. Es wird daher die Reaktionsgeschwindigkeit umsomehr durch

$$18 \quad \frac{dx}{dt} = k\alpha b^2(a-x)^2$$

wiedergegeben. Da ferner b^2 in¹ VIII und IX denselben Wert hat, k und α zwei von der Concentration unabhängige Constante sind, so folgt daraus, dass auch

$$K_2 = k\alpha b^2$$

in den beiden Versuchsreihen gleich groß sein muss, was, wie ich auf Seite 402 gezeigt habe, auch thatsächlich der Fall ist.²

Somit glaube ich die Abweichungen der K_3 -Werte von denen einer Reaction dritter Ordnung eindeutig erklärt zu haben.

¹ b ist die Concentration des Benzaldehydes = 2.36 Grammmoleküle im Liter.

² Zu denselben Schlüssen gelangt man auch, wenn man annimmt, dass nicht NaOH sondern etwa in der Lösung vorhandene Na-Alkoholatmoleküle mit dem Benzaldehyd in Reaction treten, da ja die Concentration des Natriumalkoholats der des Natriumhydroxyds proportionel sein muss.

Es erübrigt mir nur noch zum Schlusse die angenehme Pflicht, der »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur« in Böhmen für die mir zur Ausführung dieser Untersuchung gewährte Subvention meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Die vorliegende Arbeit ist im chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag begonnen und im zweiten Wiener Universitätslaboratorium abgeschlossen worden.

Zur Kenntniss der gefärbten Rosanilinbase und ihrer Färbungen

von

G. v. Georgievics.

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. März 1900.)

Vor einigen Jahren habe ich Mittheilungen¹ über die Entstehung einer gefärbten Base aus Pararosanilin gemacht und dieselbe als die dem Fuchsin in ihrer Constitution analogen Rosanilinammoniumbase bezeichnet. H. Weil² trat dieser Interpretation meiner Versuche entgegen und verhartete auch nach einer Entgegnung von meiner Seite³ bei seiner Anschauung, nach welcher der beim Fällen einer kalten Fuchsinlösung mit Lauge entstehende rothe Niederschlag aus Fuchsin bestehen soll. Erfreulicherweise ist kürzlich von A. Hantzsch und G. Osswald⁴ die Existenz der *p*-Rosanilinammoniumbase auf einem ganz anderen Wege neuerlich erwiesen worden, und nehme ich dies zum Anlasse, um einige weitere Erfahrungen, die ich über diese Substanz und ihre Färbungen gemacht habe, mitzutheilen.

Fällt man eine kalte Fuchsinlösung mit einem starken Überschusse von Lauge, so erhält man zunächst einen rothen amorphen Niederschlag, der aber sehr bald krystallinisch wird und quantitativ in die Carbinolbase des Rosanilins übergeht. Schüttelt man diese Fällung mit Äther, so bleibt derselbe farblos

¹ Mittheilungen des Technologischen Gewerbemuseums in Wien, Juli 1894; Monatshefte für Chemie, 17, 4 bis 12.

² Berl. Ber., 1896, S. 1541 und 2677.

³ Ib., 1896, S. 2015.

⁴ Ib., 1900, S. 285.

und nimmt nur eine geringe Menge der in Äther sehr schwer löslichen Carbinolbase auf. Macht man aber dieselbe Fällung mit einem sehr geringen Überschusse von Lauge, so erhält man einen rothen Niederschlag, der sich erst nach einiger Zeit und nur in geringem Maße in die Carbinolbase verwandelt. Schüttelt man diese Fällung mit Äther, so geht viel mehr Rosanilin als bei dem obigen Versuche, und zwar als Ammoniumbase mit orangegelber Farbe in Lösung. Noch viel größer ist der Unterschied der Löslichkeit dieser zwei Basen in Chloroform; bei einem quantitativ durchgeführten Versuche löste sich von der Ammoniumbase circa zehnmal mehr¹ als von der Carbinolbase, und war auch hier die eine Lösung tief orangegelb gefärbt, die zweite farblos.

Versetzt man eine Parafuchsinlösung von genau bestimmtem Gehalt mit titrierter Natronlauge, so ist erst bei einem verhältnismäßig beträchtlichen Laugenüberschusse eine alkalische Reaction der Flüssigkeit mit Hilfe von Lackmuspapier constatierbar. Dies deutet darauf hin, dass ein Theil der Natronlauge durch die Carbinolbase des Rosanilins gebunden wird, dass also die letztere starken Basen gegenüber sauren Charakter zeigt. Noch deutlicher ergibt sich dies aus folgendem: Bei der Fällung von Parafuchsinlösungen findet immer, auch bei starker Verdünnung, ein Auskrystallisieren der Rosanilincarbinolbase aus dem Filtrate der rothen Fällung statt. Die Carbinolbase, welche in kaltem Wasser fast gar nicht löslich ist, muss daher durch den angewandten Laugenüberschuss in Lösung gebracht worden sein. Nimmt man statt Natronlauge Ammoniak,² so ist ein Auskrystallisieren der Carbinolbase ebenso wenig bemerkbar, wie beim Behandeln von schwefelsaurem Rosanilin mit Ätzbaryt. In diesen Fällen ist also infolge der Anwendung eines schwächeren Alkalis als Fällungsmittel keine Carbinolbase in Lösung gegangen; im Niederschlage ist ihr Vorhandensein leicht nachweisbar. Dass aber auch in diesen Fällen die

¹ Das Gelöste wurde in Form des salzsauren Salzes gewogen.

² Bei der Fällung von Parafuchsinlösungen mit Ammoniak tritt die Rosanilinammoniumbase nur vorübergehend auf. Eine rothe Fällung entsteht hier erst nach einigem Stehen und bei Anwendung eines Ammoniaküberschusses; sie besteht hauptsächlich aus der Carbinolbase.

Bindung der Säure des Fuchsin durch das alkalische Fällungsmittel sehr rasch stattfindet, ist im Hinblick auf die Arbeiten von Miolati¹ und Tortelli,² nach welchen das Chlor im Fuchsin völlig ionisiert ist, wohl zweifellos. Von einem »Aus-salzen des Fuchsin«, wie es H. Weil (l. c.) bei der Fällung von Fuchsinlösungen mit Lauge angenommen hatte, kann auch hier nicht die Rede sein. Der von ihm angeführte Versuch,³ der die Stabilität des Fuchsin gegen Alkali beweisen soll, beruht auf einem Irrthume.

Sowohl die ätherische, wie auch die Chloroformlösung der Rosanilinammoniumbase reagiert auf Lackmus alkalisch. Es muss, um dies gut beobachten zu können, das Reagenspapier in die betreffende Lösung eingelegt werden; verfährt man so, dass man die Lösung auf das Lackmuspapier gießt, so entsteht auf demselben eine Fuchsinfärbung und ist eine alkalische Reaction, offenbar infolge einer rasch eintretenden Isomerisation (s. w. u.) nicht constatierbar.

Leitet man in die orangegelbe ätherische Lösung der Rosanilinammoniumbase Kohlensäure, so fällt allmählich ein rother Niederschlag, der neben Rosanilin Kohlensäure enthält und mithin Rosanilincarbonat ist. Eine vollkommene Entfärbung der ätherischen Lösung tritt aber auch bei längerem Einleiten von Kohlensäure nicht ein. Die (farblose) ätherische Lösung der Carbinolbase des Rosanilins ist durch Kohlensäure nicht fällbar.

Der oben erwähnte, mit einem sehr geringen Überschusse von Lauge erzeugte, rothe Niederschlag löst sich bei raschem Schütteln mit einer genügenden Menge Äther in demselben vollkommen auf.⁴ In sehr kurzer Zeit wird er aber ätherunlös-

¹ Berl. Ber., 26, 1788; 28, 1696.

² Ib., 28, 1702 bis 1707.

³ Nach H. Weil soll die Rosanilincarbinolbase in Wasser aufgeschlemmt, durch Einleiten von Kohlensäure zunächst als Carbonat in Lösung gebracht und hierauf durch Zusatz von Kochsalz Fuchsin und Natriumcarbonat gebildet werden; das letztere glaubte H. Weil durch Lackmuspapier nachgewiesen zu haben. Es ist mir dies, auch bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches nicht gelungen; die hierbei auftretende, schwach violette Färbung des Papiers wird durch das Fuchsin bewirkt.

⁴ Dieser Versuch wird am besten in kleinem Maßstabe in der Epruvette ausgeführt.

lich, während bei Anwendung von Diamantfuchsin noch nach einigen Stunden eine, wenn auch sehr geringe, Löslichkeit der rothen Fällung in Äther — an der Gelbfärbung des letzteren erkennbar — constatirt werden kann. Da dieser Niederschlag, soweit als er in Äther mit gelber Farbe löslich ist, wohl nichts anderes sein kann als die Rosanilinammoniumbase, so wäre damit der Beweis erbracht, dass diese Substanz auch in festem Zustande existenzfähig ist. Diese Ansicht hatte ich schon früher¹ geäußert, ich führe sie aber jetzt mit Hinblick auf die oben citierte Abhandlung von Hantzsch und Osswald, in welcher die Existenz solcher Ammoniumhydrate in festem Zustande bezweifelt wird, nochmals an.

In wässriger Lösung verändert sich die Rosanilinammoniumbase noch rascher als in festem Zustande, und besteht diese Veränderung darin, dass sie schließlich den Charakter eines Salzes annimmt. Dies findet auch bei völligem Abschluss von Kohlensäure statt, so dass sich nicht etwa kohlen-saures Rosanilin gebildet haben kann. Diese eigenthümliche Erscheinung kann am besten in folgender Weise beobachtet werden: Wenn man eine möglichst concentrirte, ätherische Lösung der Rosanilinammoniumbase (welche stark orangegelb gefärbt sein muss) mit Wasser schüttelt, so wird sie rasch fast vollkommen entfärbt, während das Wasser eine fuchsinrothe Farbe annimmt. Schüttelt man diese wässrige Lösung, welche also die freie Rosanilinammoniumbase enthalten sollte, mit frischem Äther, so bleibt derselbe vollkommen farblos. Auch ein Zusatz von Kochsalz zur wässrigen Lösung scheidet wohl rothe Flocken ab, ohne dass beim Schütteln etwas in den Äther gieng. Fügt man aber eine sehr geringe Menge von Natronlauge hinzu, so wird der Äther beim Schütteln sofort intensiv gelb gefärbt!

Ich kann mir diese Erscheinung nur durch die Annahme erklären, dass sich die Rosanilinammoniumbase in wässriger Lösung rasch zur Carbinolbase isomerisirt und dass sich diese, in dem Maße als sie gebildet wird, mit der Ammoniumbase zu einer salzartigen Verbindung vereinigt. Dieselbe Veränderung erleidet auch die feste Rosanilinammoniumbase; sie verliert sehr

¹ L. c.

rasch ihre Ätherlöslichkeit und geht ohne Farbenveränderung und auch bei Ausschluss von Kohlensäure in eine Substanz über, die sich wie ein Salz verhält und welche man, wenn auch nicht leicht und nicht vollkommen, in eine krystallisierte Form bringen kann. Es ist mir aber bis heute nicht gelungen, diese Substanz in vollkommen einheitlichem Zustande zu erhalten, hauptsächlich deshalb, weil bei ihrer Darstellung die gleichzeitige Entstehung der Carbinolbase nicht verhindert werden konnte. Eine weitergehende Veränderung des Rosanilins findet hierbei, wenigstens anfangs, nicht statt, weil man die obige Substanz durch Auflösen in einer Säure und Fällen mit Lauge leicht wieder vollkommen in die Carbinolbase des Rosanilins überführen kann. Wenn auch nicht beweisend, so doch für die oben gemachte Annahme einer Salzbildung zwischen Carbinolbase und Ammoniumbase sprechend, sind einige von mir früher¹ ausgeführte Elementaranalysen, aus welchen sich ergab, dass durch Färbung die Carbinolbase des Rosanilins keine Änderung ihrer elementaren procentischen Zusammensetzung erfährt.

Die allmähliche Rothfärbung der Carbinolbase beim Liegen, ebenso wie die Färbung, die beim Ausgießen einer ätherischen Rosanilinlösung auf Filtrierpapier entsteht, wäre daher durch die Bildung eines »rosanilinsauren Rosanilins« zu erklären.

Diese Annahme hat nichts widersinniges, wenn man bedenkt, dass die Rosanilinammoniumbase jedenfalls eine sehr starke Base ist, und wenn man zugibt, dass die Carbinolbase des Rosanilins starken Basen gegenüber sauren Charakter besitzen kann, wofür einige der oben angeführten Versuche deutlich sprechen.

Ähnliche Verhältnisse scheinen auch bei den Farbbasen anderer Gruppen vorzukommen. In der schon citierten Abhandlung von Hantzsch und Osswald ist bei Untersuchung der Umlagerungen der Basen des Rosanilins, Safranins und Methylenblaus ein auffälliges Sinken der Leitfähigkeiten beobachtet worden. Auch das feste, sogenannte freie Phenosafranin verhält sich abnorm, indem es nach Hantzsch und Osswald

¹ L. c.

die Leitfähigkeit eines Salzes zeigt. Sollten diese Erscheinungen nicht auch darauf beruhen, dass sich die echte Ammoniumbase des betreffenden Farbstoffes theilweise zur Pseudobase isomerisiert und mit dieser eine salzartige Verbindung eingeht?

Ob und inwieweit diese neue Auffassung der Rosanilinfärbung auf die Woll- und Seidenfärbungen des Fuchsins übertragen werden kann, soll eine specielle Untersuchung ergeben, welche bereits in Angriff genommen worden ist.

Beiträge zur Kenntnis des Oxydationsprocesses

von

G. v. Georgievics und L. Springer.

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1900.)

I. Über die Oxydation von Indigo durch Chromsäure bei Gegenwart von Oxalsäure.

Beim Ätzen von Indigoblau auf Baumwollstücken verfährt man in der Praxis meist so, dass man ein Chromat — entweder chromsaures Kali oder chromsaures Natron — aufdruckt und hierauf durch eine Lösung von Schwefelsäure und Oxalsäure zieht. Durch die an den bedruckten Stellen in Freiheit gesetzte Chromsäure findet eine rasche Entfärbung des Indigoblaues durch Oxydation statt. Das Verfahren stammt von Daniel Koechlin (1869) her und ist eine praktische Abänderung der viel älteren Methode von Thompson (1826), bei welcher die zu ätzenden, indigoblau gefärbten Stücke zunächst mit einer Lösung von Kaliumbichromat imprägniert und hierauf mit Oxalsäure bedruckt wurden.

Eigenthümlicherweise verläuft die Oxydation des Indigoblaues durch Chromsäure allein oder mittels Kaliumbichromat und Schwefelsäure sehr langsam; sie erfährt erst durch die Gegenwart von Oxalsäure jene Beschleunigung, welche für die praktische Ausführung im großen erforderlich ist.

Die Rolle, welche die Oxalsäure hiebei spielt, ist bis heute unaufgeklärt. Ein einziger Erklärungsversuch wurde von J. Mullerus und J. Margulies¹ gemacht, welche ohne experimentelle Begründung annehmen, dass durch die Einwirkung

¹ Dr. Lehn's Färberzeitung, Berlin, 1892/93, S. 284.

von Oxalsäure auf Chromsäure ein wenig beständiges Chromoxyd (CrO_2) entstehe, welches den Indigo leichter als die Chromsäure selbst zu oxydieren vermag. W. Schaposchnikoff¹ trat dieser Ansicht entgegen, indem er behauptete, dass bei diesem Processe die Chromsäure direct zu Chromoxyd reducirt werde und dass hiebei die Oxalsäure auch durch andere Substanzen, die er aber leider nicht nennt, ersetzt werden könne.

Unsere Versuche zur Aufklärung dieses Processes wurden zunächst mit Indigotin in Form seiner 20procentigen Paste, welche von der Badischen Anilin- und Sodafabrik als »Indigo rein« in den Handel gebracht wird, begonnen. Es wurden circa 5 g der Indigopaste mit 500 cm^3 Wasser, 50 cm^3 Salzsäure (1 Theil concentrirte Säure, 2 Theile Wasser) und 25 cm^3 Kaliumbichromatlösung (enthaltend 1.04 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) vermischt, bei Zimmertemperatur unter häufigem Schütteln einige Zeit stehen gelassen und hierauf durch Zurückwägen des unveränderten Indigos jener Antheil desselben, welcher oxydiert worden war, bestimmt. Ein Theil der Versuche wurde unter Zusatz von Oxalsäure durchgeführt.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Dauer des Versuches	Angewandte Indigomenge	Menge der zugesetzten Oxalsäure	Menge des nicht oxydierten Indigo	Menge des oxydierten Indigo	Auf 1 g Indigo umgerechnet
3 Tage	0.99 g	0 g	0.68 g	0.31 g	0.31 g
8 »	0.94	0	0.57	0.37	0.39
10 »	1.12	0	0.69	0.43	0.39
18 »	1.16	0	0.66	0.5	0.43
3 »	1.09	1	0.6	0.5	0.46
8 »	1.12	1	0.56	0.56	0.5
10 »	1.04	1	0.47	0.57	0.55
18 »	0.96	1	0.42	0.54	0.56

¹ Ib., 1894/95, S. 164; siehe auch ib., 1894/95, S. 234.

Aus den obigen Versuchen ergibt sich zunächst, dass unter den eingehaltenen Bedingungen die Oxydation des Indigo, sowohl ohne, wie auch bei Gegenwart von Oxalsäure, sehr langsam vonstatten geht. Auch war es nicht möglich, durch eine quantitative Bestimmung der Oxalsäure zu ermitteln, ob diese an dem Oxydationsprocesse theilgenommen hatte. Wir konnten aber constatieren, dass der Verlauf des Processes ein verschiedener ist, je nachdem er bei Gegenwart von Oxalsäure oder ohne diese vor sich geht; insoferne als die Menge des entstehenden Isatins, im Verhältnisse zu der des oxydierten Indigos, durch die Gegenwart von Oxalsäure bedeutend gesteigert wird. Specielle Versuche (mit mehr Indigo, sonst aber wie früher beschrieben) haben ergeben, dass bei Abwesenheit von Oxalsäure circa 47% (der theoretisch berechneten Menge), bei Gegenwart von 1 g Oxalsäure circa 62% Isatin entstehen, und dass diese Menge bei Anwendung von viel Oxalsäure (10 g) den theoretisch berechneten Wert erreicht.

Da man bei Indigotitationen weniger Oxydationsmittel braucht als zur glatten Bildung von Isatin aus Indigo erforderlich wäre, so deutet das Ergebnis dieser Versuche darauf hin, dass bei Anwesenheit von Oxalsäure die Oxydation von Indigo eine weitergehende ist als ohne diese.

Für die weitere Aufklärung der Wirkungsweise der Oxalsäure schien die Oxydation von Indigo in fester Form wenig geeignet; wir giengen daher zur Titration von sehr verdünnten Lösungen der Indigodisulfosäure über. Hier ist die oxydationsbeschleunigende Wirkung der Oxalsäure geradezu überraschend. Indigolösungen, welche sich nach Zugabe einer Chromsäurelösung erst nach 20 bis 24 Stunden entfärbten, konnten durch Hinzufügen von einigen Zehntelgramm Oxalsäure in wenigen Minuten oxydiert werden.

Von sehr großem Einflusse auf die Raschheit des Oxydationsverlaufes erwies sich ferner die Temperatur; Indigolösungen, die bei Zimmertemperatur durch Chromsäure erst nach mehrstündigem Stehen entfärbt werden, entfärben sich bei Kochtemperatur in 15 bis 20 Minuten. Die Menge der vorhandenen Mineralsäure hat einen untergeordneten Einfluss.

Die Versuche wurden meist so ausgeführt, dass wir eine sehr verdünnte Indigolösung mit einer bestimmten Menge von Salzsäure und mit der zur Oxydation nöthigen, empirisch ermittelten Menge einer Lösung von Kaliumbichromat auf einmal versetzten und nun die Zeit bestimmten, nach welcher Gelbfärbung eintrat, respective der grünliche Farbenton der Lösung verschwunden war.

Die Menge der verbrauchten Chromsäure blieb dieselbe, gleichviel ob die Oxydation bei Gegenwart von Oxalsäure oder ohne diese gemacht wurde. Genau ließ sich dies aber nicht bestimmen, weil der Endpunkt der Titration schwer zu fixieren ist. Jedenfalls können hiebei höchstens Spuren von Oxalsäure oxydiert werden, weil die Oxydation von Indigolösungen bei Gegenwart von Oxalsäure so rasch verläuft und die letztere durch Chromsäure in der Kälte sehr langsam oxydiert wird, wie wir uns durch specielle Versuche überzeugen konnten.

Die Oxydation von Indigolösungen durch Chromsäure bei Gegenwart von Oxalsäure gehört daher gewiss nicht in die Kategorie solcher Processe, wie sie von Jorissen¹ studiert worden sind, bei welchen gewissermaßen eine Theilung des Sauerstoffs zwischen zwei Substanzen stattfindet. Es konnte auch die Bildung von superoxydartigen Körpern nicht constatirt werden.

Das Charakteristische der Wirkungsweise der Oxalsäure besteht darin, dass die Oxydationsbeschleunigung, welche sie hervorruft, ihrer Menge proportional ist; ihre Wirkung ist daher eine katalytische.

Nachstehend geben wir die Details einiger Versuche, aus welchen dieser Schluss gezogen worden ist.

20 cm^3 Indigolösung (enthaltend 0.024 g Indigo), 10 cm^3 Salzsäure (enthaltend 0.85 g HCl), 4 cm^3 Kaliumbichromatlösung (enthaltend 0.016 g CrO_3), 100 cm^3 Wasser:

Mit 0.1 g Oxalsäure, Gelbfärbung nach circa 3^m 5^s

» 0.2 g » » » » » 1^m 30^s

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 23, 667. S. a. Bodlaender, Über langsame Verbrennung (Sammlung chemischer Vorträge von Prof. Ahrens, III. Bd., S. 471).

mit 0.3 g Oxalsäure, Gelbfärbung nach circa 60^s

» 0.4 g » » » 40—45^s

» 0.8 g » » » 25^s.

Bei einer anderen Versuchsreihe mit einer anderen Indigolösung:

Mit 0.1 g Oxalsäure, Gelbfärbung nach circa 3—3½^m

» 0.05 g » » » 6¼—6½^m

» 0.025 g » » » 13—14^m

Salzsäure und Schwefelsäure wirken nur sehr wenig beschleunigend, wie aus den folgenden Angaben ersehen werden kann:

Einer der obigen Versuche (ohne Oxalsäure) wurde unter Zusatz von 50 cm³ concentrirter Salzsäure angesetzt; die Gelbfärbung trat nach 2½ Minuten ein. Mit 25 cm³ Salzsäure war die Beschleunigung eine weit schwächere; bis zum Eintritte der Gelbfärbung vergingen über 2 Stunden. Bei Anwendung von Schwefelsäure ist die Wirkung eine ähnliche: Mit 17.5 cm³ concentrirter Schwefelsäure (annähernd die der früher angewendeten Salzsäuremenge äquivalent) trat die Gelbfärbung der Lösung nach 2½ Minuten, mit der halben Menge nach circa 1½ Stunde ein.

Die Oxydation von Indigolösungen durch Chromsäure wird auch durch die sich bei derselben bildenden Producte beschleunigt; die Oxydation einer concentrirten Indigolösung verläuft daher viel rascher als die einer verdünnten.

Auch andere organische Substanzen beschleunigen die Oxydation von Indigolösungen durch Chromsäure; geprüft wurden: Citronensäure, Weinsäure, Salicylsäure, Glycerin, Alkohol, Benzoesäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Essigsäure und Ameisensäure.

Die zwei erstgenannten Säuren wirken annähernd gleich stark; ihre beschleunigende Wirkung ist aber mehr wie hundertmal schwächer als die der Oxalsäure. Die anderen Substanzen wirken noch schwächer, und zwar entsprechend der Reihenfolge, in welcher sie angeführt wurden; die zuletzt genannten fünf Säuren bewirken fast gar keine Beschleunigung. Ohne nähere Prüfung ist es natürlich unmöglich zu sagen, ob die Wirkung der genannten Substanzen jener der Oxalsäure analog ist. Bei einigen (z. B. bei Alkohol) ist dies gewiss nicht der Fall, insoferne als bei ihrer Anwendung ein starker Mehrverbrauch an Chromsäure eintritt.

Bei gleichzeitiger Anwendung zweier Katalysatoren hat man bekanntlich constatirt, dass eine größere Reaktionsbeschleunigung eintritt, als ihrer Summenwirkung entsprechen würde. Um zu sehen, ob dies auch in unserem Falle zutrifft, haben wir Indigolösungen bei Gegenwart von Oxalsäure und Weinsäure, die von allen untersuchten Substanzen der Oxalsäure in ihrer Wirkung noch am nächsten kommt, mit Chromsäure oxydiert. Der Verlauf der Oxydation war sehr eigenthümlich. Es wurden zwei Indigolösungen gleichzeitig mit derselben Menge Chromsäure versetzt; beide enthielten genau dieselbe Menge Indigo, Schwefelsäure, Oxalsäure und Wasser, die eine außerdem noch Weinsäure. Die Menge der letzteren war so gewählt, dass sie, für sich allein angewendet, nur wenig beschleunigend wirkte (sie bewirkte die Oxydation in $1\frac{1}{2}$ Stunden). Oxalsäure wurde so viel genommen, dass die Gelbfärbung der Indigolösung durch Chromsäure nach circa 10 Minuten eintrat. Man konnte also erwarten, dass die geringe beschleunigende Wirkung der Weinsäure bei gleichzeitiger Anwendung von Oxalsäure gar nicht zur Geltung kommen werde. Und doch fand im Anfange, so lange die Lösung noch blau gefärbt war, eine geringe, durch Weinsäure bewirkte Beschleunigung der Oxydation statt, wie durch Vergleich mit jener Indigolösung, die nur Oxalsäure und keine Weinsäure enthielt, leicht zu constatieren war. Der Unterschied in der Färbung der beiden Lösungen wurde aber immer geringer, dann gleich, und schließlich war die Lösung, welche nur Oxalsäure als Katalysator enthielt, früher gelb gefärbt als jene, welcher auch noch Weinsäure zugegeben worden war. Die Versuche wurden mehrmals mit kleinen Abänderungen in den Gewichtsmengen wiederholt; immer aber konnte constatirt werden, dass Weinsäure auf die Oxydationsbeschleunigung der Oxalsäure hemmend wirkt. Ganz analog der Weinsäure verhält sich diesbezüglich auch die Citronensäure. Im folgenden seien noch einige Détails dieser Versuche angeführt.

Die angewandten Lösungen enthielten je 10 cm^3 Indigolösung (enthaltend 0.006 g Indigo), 10 cm^3 Schwefelsäure (1 : 1), 12 cm^3 Kaliumbichromatlösung (enthaltend 0.0046 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) und 100 cm^3 Wasser. Lösung 1 enthielt außerdem 0.012 g Oxalsäure, Lösung 2 enthielt 1 g Weinsäure. Bei der Lösung 2 verlief die Oxydation — so lange die Lösung noch blaugefärbt war — rascher

als bei Lösung 1. Gelbfärbung trat bei Lösung 2 in $\frac{1}{2}$ Stunde, bei Lösung 1 in circa 10 bis 12 Minuten ein. Combiniert man die zwei Versuche, wendet man also Oxalsäure und Weinsäure zugleich in den früher angegebenen Mengen an, so findet anfänglich eine durch Weinsäure bewirkte Beschleunigung statt. Nimmt man aber mehr Oxalsäure, über 0.1 g, dann ist eine durch Weinsäure bewirkte Beschleunigung nicht mehr bemerkbar, dagegen findet auch hier eine deutliche Verzögerung der Reaction statt.

Als Beispiel für die Wirkung der Citronensäure mögen folgende Versuche angeführt werden: Die Lösungen enthielten Indigo, Schwefelsäure und Wasser in den oben angegebenen Mengen, Lösung 1 überdies 0.07 g Oxalsäure, Lösung 2 0.07 g Oxalsäure + 1.5 g Citronensäure. Nach 1 bis 2 Minuten war Lösung 1 noch blau, Lösung 2 aber schon grün gefärbt; schließlich trat doch die Gelbfärbung bei Lösung 1 früher ein.

II. Über die Oxydation von Oxalsäure durch Kaliumpermanganat.

Bei diesem so überaus häufig behufs Titerstellung von Chamäleonlösungen durchgeführten Prozesse begegnet man einer recht auffälligen Erscheinung, die unseres Wissens noch keine Erklärung gefunden hat. Es werden die ersten Tropfen einer Chamäleonlösung, welche man in eine mit Schwefelsäure versetzte Oxalsäurelösung einfließen lässt, auffallend langsam entfärbt. Hat dies aber einmal stattgefunden, dann erfolgt eine rasche Oxydation, respective eine sofortige Entfärbung des weiter zugesetzten Kaliumpermanganats.

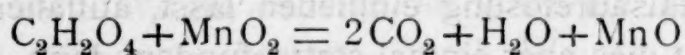
Dies kann nur so gedeutet werden, dass Oxalsäure durch Kaliumpermanganat nur langsam oxydiert wird; die in ihrem weiteren Verlaufe so rasche Oxydation muss durch irgend etwas bewirkt werden, das zu Beginn derselben nicht vorhanden war. Der Gedanke lag nahe, diese Oxydationsbeschleunigung dem durch die Zersetzung des Kaliumpermanganats gebildeten Mangansulfat zuzuschreiben! In der That wirkt eine Oxalsäurelösung, der man eine Spur Mangansulfat zugesetzt hat, sofort entfärbend auf Kaliumpermanganatlösungen ein.

Die oxydationsbeschleunigende Wirkung von Mangansalzen ist bekannt und auch bei der Oxydation von Oxalsäure durch freien Sauerstoff constatirt worden;¹ in unserem

¹ Villiers, Comptes-rendus, 124, 1349. Jorissen, Maandblad voor Natuurwetenschappen, 1898, Nr. 7. Chem. Centralblatt, 1898, II. Bd., S. 1084; 1899, II. Bd., S. 139.

Falle ist aber ihre Wirkungsweise wohl eine ganz andere. Kaliumpermanganat und Manganosalze wirken bekanntlich aufeinander unter Bildung von Mangansuperoxyd ein. Das muss wohl auch bei der Titration von Oxalsäure mit Kaliumpermanganat stattfinden, und hat man sich daher den Verlauf dieses Processes folgendermaßen vorzustellen: Zunächst wird ein Theil des Kaliumpermanganates durch die Oxalsäure reducirt; ist dies einmal geschehen, dann wirkt das Kaliumpermanganat nicht mehr auf die Oxalsäure, sondern auf das entstandene und sich immer von neuem bildende Mangansulfat unter Bildung von Mangansuperoxyd ein, welches sofort durch die Oxalsäure zu Manganoxydul, respective Mangansulfat reducirt wird. Das eigentlich oxydierende Agens ist hier also das Mangansuperoxyd und nicht das Kaliumpermanganat.

Damit ist aber der Mechanismus dieser Reaction noch lange nicht vollkommen aufgeklärt, denn es entsteht nunmehr die Frage, wie denn die Oxydation der Oxalsäure durch Mangansuperoxyd stattfindet? Dass dies nicht nach dem einfachen Reactionsschema:



erfolgen kann, beweist das Auftreten eines superoxydartigen Körpers in der Lösung, dessen Bildung in jedem Stadium dieses Processes (nur nicht am Ende desselben) durch zwei Reactionen: durch die Abscheidung von Jod aus Jodkalium und die Gelbfärbung von Titanlösungen leicht nachzuweisen ist.

Wir haben die Reaction nach allen Richtungen hin variiert, in der Hoffnung, die Bedingungen zu finden, unter welchen dieses Superoxyd in größerer Menge, welche seine Isolierung gestatten würde, entsteht. Leider ohne Erfolg. In den günstigsten Fällen betrug seine Menge¹ einige Milligramm in 500 *cm*³ der Lösung. Die günstigsten Bedingungen für sein Entstehen sind folgende: Anwendung von sehr verdünnten Oxalsäurelösungen, wenig Schwefelsäure, Zusatz von Mangansulfat und eine Temperatur von circa 50° C.

¹ Durch Bestimmung des aus Jodkalium abgeschiedenen Jods und Umrechnung auf Wasserstoffsuperoxyd ermittelt.

Die naheliegende Vermuthung, dass dieses Superoxyd Wasserstoffsuperoxyd sei, halten wir für unberechtigt, und zwar aus folgenden Gründen: Wasserstoffsuperoxyd wird durch Kaliumpermanganat unter Bildung von molecularem Sauerstoff, der auf Oxalsäure unter den eingehaltenen Bedingungen nicht oxydierend wirken kann, zersetzt. Da sich nun nach jedem Zusatze von Kaliumpermanganat immer wieder eine geringe Menge von Superoxyd in der Lösung nachweisen lässt, so müsste dies schließlich einen merklichen Mehrverbrauch an Oxydationsmittel bedingen; die Titration von Oxalsäure mit Kaliumpermanganat könnte keine so genauen Resultate ergeben, wie dies bekanntlich der Fall ist. Gegen die Annahme der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd scheint uns auch die Thatsache zu sprechen, dass bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Mangansulfat oder von Schwefelsäure auf Mangansuperoxyd und auch bei der Titration von Eisenoxydulsalzlösungen mit Kaliumpermanganat nicht einmal Spuren von Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden.

Unsere Versuche zur Darstellung eines organischen Superoxydes aus Oxalsäure waren bisher erfolglos und werden noch fortgesetzt.

Über Derivate des 2-Methyl-1,3,4,5-Phentetrols

von

Karl Konya.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

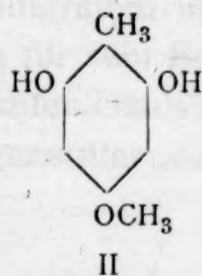
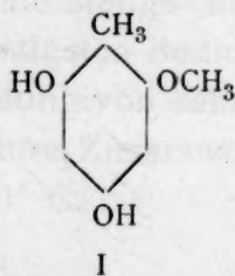
(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1900.)

Mit Rücksicht auf die bei der Nitrosierung der Äther des Phloroglucins gemachten Erfahrungen war es von Interesse, auch die Äther des Methylphloroglucins der analogen Reaction zu unterwerfen.

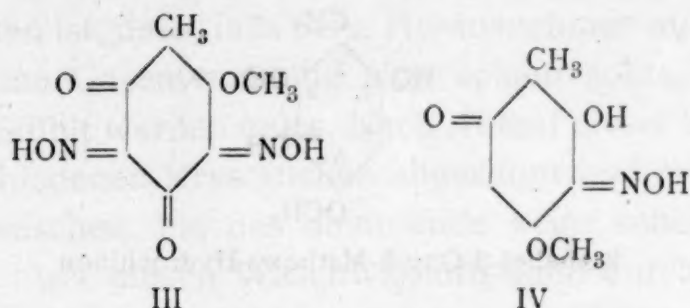
In vorliegender Arbeit soll nun über die Resultate berichtet werden, die bei der Nitrosierung des Methylphloroglucinmonomethyläthers erhalten wurden.

Die Stellung der Methoxylgruppe in diesem Äther, die bisher nicht bestimmt war, konnte durch die Untersuchung des bei der Nitrosierung entstehenden Körpers festgestellt werden.

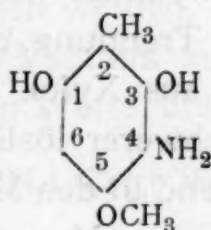
Falls dem Äther die Formel I zukommt, so muss er auf Grund der Ergebnisse der Arbeiten von Kostanecki¹ ein Diisotonitrosoderivat III geben; eine Verbindung von der Formel II kann hingegen nur ein Mononitrosoderivat IV liefern.



¹ Berichte, 22, 3133.



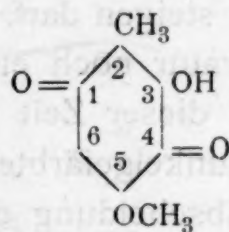
Da nun bei der Nitrosierung lediglich ein einmal nitrosierter Körper erhalten wurde, der nach seinem ganzen Verhalten, sowie infolge der Analogie mit den zahlreichen, bereits dargestellten Nitrosophenolen als Chinonoxim zu betrachten ist, so kommt dem Monomethyläther des Methylphloroglucins offenbar die Formel II zu. Die Isonitrosoverbindung, die als 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim zu bezeichnen ist, gab bei der Reduction das Chlorhydrat des



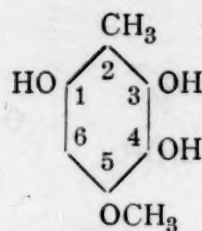
2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenols.

Aus demselben konnte ein Tetraacetylderivat erhalten werden.

Da das Amidophenol die Amidogruppe in der Parastellung zu einem Hydroxylrest enthält, so liefert es bei der Oxydation ein Chinon, und zwar entsteht hierbei das bisher unbekannte


2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-*p*-Chinon.

Dieses konnte durch Reduction in das bisher ebenfalls nicht dargestellte



2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-Hydrochinon

übergeführt werden. In dieser Verbindung wurde das Vorhandensein von drei Hydroxylresten durch die Gewinnung eines Triacetylderivates nachgewiesen.

Das Methylphloroglucin, welches für die eben skizzierten Versuche verwendet wurde, war nach der Methode von Weidel¹ dargestellt und esterifiziert. Bei dieser letztgenannten Reaction entstehen bekanntlich zwei Äther. Als Hauptproduct bildet sich der Monomethyläther neben einer geringen Menge des Dimethyläthers. Die Trennung dieser beiden gelingt leicht durch Umkrystallisieren aus Xylol. Der Monomethyläther ist nämlich in Xylol viel schwerer löslich, scheidet sich folglich beim Erkalten aus, während in den Mutterlaugen der Dimethyläther nebst einer geringen Menge des Monomethyläthers zurückbleibt.

Nitrosomethylphloroglucinmonomethyläther.

Je 10 g des Monomethyläthers werden in 60 cm³ Alkohol gelöst, mit 15 g Essigsäure versetzt und auf -5° abgekühlt. Hierauf werden 8 g Kaliumnitrit, die in 15 cm³ Wasser gelöst waren, allmählich hinzugefügt, wobei die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 0° steigen darf. Die Lösung wird hierauf bei der niederen Temperatur noch etwa 3 bis 4 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hat sich das Reactionsproduct in Form kleiner, dunkelgefärbter, blätteriger Kryställchen abgeschieden. Um die Abscheidung derselben möglichst vollständig zu gestalten, lässt man die Reaktionsmasse noch 10 bis 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wobei die Vorsicht

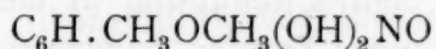
¹ Monatshefte, 19, 223.

zu beobachten ist, dass, falls beim Herausnehmen aus der Kältemischung eine Gasentwicklung sich zeigen sollte, das Ganze neuerlich gekühlt werden muss. Nach Ablauf dieser Zeit werden die ausgeschiedenen Kryställchen abgesaugt und mit eiskaltem Wasser gewaschen, bis das ablaufende keine saure Reaction mehr zeigt. Aus diesen Waschwässern kann durch Fällern mit einer großen Quantität Wasser noch eine kleine Menge des Reactionsproductes abgeschieden werden. Die Ausbeute ist als günstige, nahezu quantitative zu bezeichnen.

Das im Vacuum getrocknete Nitrosoproduct wird aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise blätterige Krystalle von violetter Farbe, die sich fettig angreifen, schwach metallischen Glanz besitzen und beim Erwärmen explosionsartig verpuffen.

Da die soeben beschriebene Substanz, auf die Temperatur von 194° C. (uncorr.) erwärmt, Zersetzung erleidet, konnte ihr Schmelzpunkt nicht ermittelt werden.

Die Analysen der im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die der Formel



entsprechen.

- I. 0.1779 g Substanz gaben 0.3446 g Kohlensäure und 0.075 g Wasser.
- II. 0.2436 g Substanz gaben nach Zeisel 0.3131 g Jodsilber.
- III. 0.1983 g Substanz gaben bei 12° C. und 747.8 mm Druck 13 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_6\text{H} \cdot \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{OH})_2\text{NO}$
	I.	II.	III.	
C	52.78	—	—	52.45
H	4.65	—	—	4.91
OCH ₃	—	16.95	—	16.94
N	—	—	7.65	7.64

Die Reduction des Nitrosokörpers liefert das Chlorhydrat des

2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenols.

Zu einer Suspension des Nitrosoproductes in wässerigem Alkohol (zweckmäßig werden nicht mehr als 10 g für einen Versuch verwendet) fügt man portionenweise die berechnete Menge einer salzsäurehaltigen Zinnchlorürlösung unter stetem Erwärmen hinzu. Hierbei tritt allmählich Lösung des Nitrosoproductes ein und die ursprünglich dunkelrothe Farbe der Flüssigkeit geht in dunkelgrün über. Bei weiterem Zusatz des Reductionsmittels wird die Färbung heller, bis endlich auch bei längerem Erwärmen dieselbe unverändert bleibt. Nach vollendeter Reduction wird mit der doppelten Quantität Wasser verdünnt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas das Zinndoppelsalz zerlegt. Nach dem Abfiltrieren vom Schwefelzinn erhält man eine farblose Flüssigkeit, die wegen ihrer Luftempfindlichkeit im Vacuum unter Durchleiten von Kohlensäure abdestilliert wird. Hierbei bleibt als Rückstand das Chlorhydrat des 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenols.

Dasselbe wird behufs Reinigung in wenig Wasser gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure im Vacuum abgedunstet. Nach einiger Zeit scheiden sich strahlenförmig gruppierte, weiße, feine Nadeln ab. Dieselben werden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus mäßig concentrirter Salzsäure kann die Verbindung analysenrein erhalten werden. Die vereinten Mutterlaugen geben beim weiteren Einengen noch eine kleine Menge des Chlorhydrates, die als minder rein mit Vortheil zur Darstellung des, noch zu besprechenden Acetylproductes verwendet wurde.

Die Ausbeute nach der Reinigung des Amidophenols ist als günstig zu bezeichnen. Das Chlorhydrat ist sowohl in kaltem, als auch in heißem Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich. Es wird von Salzsäure, Äther, Essigäther und Benzol nicht gelöst.

Zum Zwecke der Analyse wurde die Verbindung über Schwefelsäure und Kalk im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebracht.

Die Analysen und die Methoxylbestimmung ergaben Werte, welche mit der Formel $C_6H \cdot CH_3(OH)_2(OCH_3)NH_2 \cdot HCl$ in guter Übereinstimmung stehen.

- I. 0.2140 g Substanz gaben 0.3694 g Kohlensäure und 0.1183 g Wasser.
 II. 0.2025 g Substanz gaben nach Zeisel 0.2319 g Jodsilber.
 III. 0.3151 g Substanz gaben 0.2190 g Chlorsilber.
 IV. 0.2418 g Substanz gaben bei 19° C. und 753.5 mm Druck 14.8 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_6H \cdot CH_3(OH)_2(OCH_3)NH_2 \cdot HCl$
C ...	47.05	—	—	—	46.71
H ...	6.12	—	—	—	5.83
OCH ₃	—	15.06	—	—	15.08
Cl ...	—	—	17.16	—	17.22
N ...	—	—	—	6.97	6.81

Zur weiteren Charakterisierung wurde der Körper in das Acetylderivat übergeführt. Zu diesem Zwecke wird das Chlorhydrat mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid am Wasserbade 4–5 Stunden erwärmt. Nach dieser Zeit hat sich die gesamte Substanz aufgelöst. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Essigsäureanhydrides im Vacuum verbleibt eine dickflüssige Masse, die in siedendem Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten scheidet sich nun eine krystallinische Verbindung ab. Dieselbe kann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt werden. Die so erhaltenen schneeweißen Kryställchen, die den constanten Schmelzpunkt von 178° C. (uncorr.) zeigen, sind in heißem Benzol, Alkohol und Essigäther leicht löslich, unlöslich hingegen in Wasser und Äther.

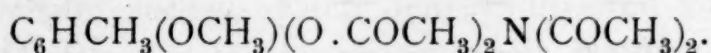
Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

- I. 0.2496 g Substanz gaben 0.5224 g Kohlensäure und 0.1327 g Wasser.
 II. 0.2064 g Substanz gaben bei 20° C. und 739 mm Druck 7.8 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_8H_8O_3N.(C_2H_3O)_3$	$C_8H_7O_3N.(C_2H_3O)_4$
C	57.05	—	56.94	56.94
H	5.88	—	5.76	5.63
N	—	4.19	4.74	4.15

Die analytischen Daten ermöglichen, wie obige Zusammenstellung zeigt, keine genaue Entscheidung zwischen den Formeln eines Tri- oder Tetraacetylderivates. Um die Wahl zwischen diesen beiden Möglichkeiten treffen zu können, wurden mit der Substanz auch Acetylbestimmungen nach der Methode Wenzel¹ vorgenommen. Die hiebei erhaltenen Werte stehen in guter Übereinstimmung mit der Formel



Sie zeigen also, dass sich bei der Acetylierung ein Tetraacetylderivat des 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenols gebildet hat.

- I. 0.2975 g Substanz gaben Essigsäure, welche 35.5 cm^3 $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge neutralisiert, entsprechend 0.1530 g Acetyl.
 II. 0.3182 g Substanz gaben Essigsäure, welche 37.8 cm^3 $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge neutralisiert, entsprechend 0.1630 g Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_8H_8O_3N.(C_2H_3O)_3$	$C_8H_7O_3N.(C_2H_3O)_4$
$COCH_3 \dots$	51.34	51.08	43.72	51.03

Oxydation des Chlorhydrates.

Zu dem in heißem Wasser gelösten Chlorhydrate lässt man aus einer Burette die berechnete Menge Eisenchloridlösung allmählich hinzufließen. Hiebei färbt sich nach kurzer Zeit die Flüssigkeit dunkelbraun und scheidet das Oxydationsproduct in Form von gelblichbraun gefärbten, glänzenden Krystall-

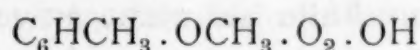
¹ Monatshefte, 18, 659.

blättchen ab, die sich zu Boden setzen. Das Ende der Reaction lässt sich deutlich beobachten, da auf Zusatz eines weiteren Tropfens die obenstehende klare Flüssigkeit sich nicht mehr verfärbt. Die Reaktionsmasse wird hierauf einige Zeit durch kaltes Wasser gekühlt und von den abgeschiedenen Krystallen abgesaugt. Dieselben werden mit kaltem Wasser solange gewaschen, bis das ablaufende keine Eisenreaction mehr zeigt. Dem Waschwasser kann die geringe Menge des in demselben noch enthaltenen Chinons durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden.

Das so erhaltene Product, mit der Hauptmenge vereint, im Vacuum gut getrocknet, wird aus trockenem Chloroform und hierauf aus trockenem Essigäther zur Reinigung wiederholt umkrystallisiert. Auf diese Weise erhält man die Verbindung in Form von blätterigen, glasglänzenden Kryställchen, die, wie schon erwähnt, eine gelblichbraune Farbe zeigen. Das Chinon ist im Gegensatze zum Amidophenol, aus welchem es durch Oxydation erhalten wurde, sehr beständig und gar nicht luftempfindlich. Es ist leicht löslich in Chloroform und heißem Essigäther und wird auch von Alkohol leicht, von Benzol, Äther und siedendem Wasser hingegen nur sehr schwer aufgenommen.

Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 186°C . (uncorr.), doch beginnt dieselbe schon über 160° zu sublimieren.

Die im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachte Substanz gab bei der Analyse Werte, die mit der Formel



in guter Übereinstimmung stehen.

Die Ausbeute ist auch hier als eine sehr günstige zu bezeichnen.

0.1893 g Substanz gaben 0.3964 g Kohlensäure und 0.0824 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{HCH}_3 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{OH}$
C	57.05	57.14
H	4.85	4.76

Die Reduction dieses Chinons führt zum

2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-Hydrochinon.

Das Chinon wird in wenig Wasser suspendiert, mäßig erwärmt und mit der berechneten Menge einer titrierten Zinnchlorürlösung versetzt. Es bildet sich hierbei eine lichtgelbe Flüssigkeit, aus der nach dem Verdünnen mit Wasser das Zinn mit Schwefelwasserstoffgas ausgefällt wird.

Hiebei muss Sorge getragen werden, dass auch nach dem Abfiltrieren die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt bleibt, um dadurch die Oxydation zu vermeiden. Trotz dieser Vorsicht ist es nöthig, die wässrige Lösung dieses Hydrochinons, die sehr luftempfindlich ist, möglichst rasch unter Durchleiten von Kohlensäure im Vacuum abzudestillieren. Sobald sich beim Concentriren der Lösung das Hydrochinon in fester Form am Boden des Destillierkolbens abscheidet, wird die Destillation unterbrochen und von den Laugen durch Absaugen getrennt. Da das feuchte Reductionsproduct noch luftempfindlich ist, so muss es sofort im Vacuum getrocknet werden.

Aus den Laugen kann eine weitere Menge dieser Verbindung erhalten werden. Diese minder reine Substanz wurde mit Vortheil zur Darstellung des Acetylderivates verwendet. Bei Einhaltung aller angegebenen Vorsichtsmaßregeln erhält man ein weißes Rohproduct, dessen weitere Reinigung mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden ist. Die allgemeine Reinigungsmethode der Hydrochinone mittelst schwefeliger Säure erwies sich in diesem Falle als nicht anwendbar. Es gelingt aber, das Hydrochinon völlig rein zu erhalten, wenn man dasselbe in einer geringen Menge Äthers löst und die ätherische Lösung in eine Krystallisierschale gießt, in der sich Ligroin befindet. Bei Anwendung einer genügenden Menge von Ligroin scheiden sich nach kurzer Zeit die unreinen Partien des Hydrochinons ab. Aus der von denselben abgegossenen klaren Lösung krystallisiert jetzt, allerdings nach etwas längerer Zeit, ein reines Product aus. Nachdem das Hydrochinon auf diese Weise öfters fractioniert krystallisiert wurde, bildet es feine, weiße, durchsichtige Krystallnadelchen, die mitunter sternförmig angeordnet sind. Das so völlig rein erhaltene Hydrochinon wird an

feuchter Luft infolge Oxydation sehr rasch gebräunt, ist jedoch in gänzlich trockenem Zustande und in geschlossenen Gefäßen gut haltbar.

Es ist leicht löslich in Wasser und Essigäther, löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Benzol und Ligroin.

Bei der Schmelzpunktbestimmung wurde beobachtet, dass die Substanz schon bei 134°C . (uncorr.) eine rasche Oxydation erleidet. Infolgedessen wurde der Schmelzpunktapparat bis auf 130°C . vorgewärmt und die Verbindung erst bei dieser Temperatur eingeführt. Sobald jedoch die Temperatur von 134° erreicht wurde, trat auch in diesem Falle rasche Oxydation ein, so dass auf die Bestimmung des Schmelzpunktes verzichtet werden musste.

Die im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachte Substanz gab Werte, die der Formel $\text{C}_6\text{HCH}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH})_3$ entsprachen.

0.1860 g Substanz gaben 0.3856 g Kohlensäure und 0.0927 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{HCH}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH})_3$
C	56.53	56.47
H	5.54	5.88

Zur Charakterisirung dieses Phentetrolmonomethyläthers wurde derselbe in das Triacetylderivat übergeführt. Die Verbindung wird mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und bei Wasserbadtemperatur 4 bis 5 Stunden erhitzt. Nachdem vollständige Lösung eingetreten war, wurde das überschüssige Anhydrid im Kohlensäurestrom im Vacuum abdestilliert, wobei eine braune, dickflüssige Masse zurückbleibt. Diese wird aus Essigäther bis zur Constanz des Schmelzpunktes umkrystallisirt. Man erhält so schöne, weiße, längliche Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 174°C . (uncorr.) zeigen und im Gegensatze zum Phentetrolmethyläther völlig luftbeständig sind.

Um zu ermitteln, wieviel Acetylgruppen in dem eben beschriebenen Körper enthalten sind, wurde eine Acetylbestimmung nach der Methode Wenzel vorgenommen.

0·2075 g Substanz gaben Essigsäure, die $20\cdot9\text{ cm}^3\text{ }^{1/10}\text{-n. Kali-}$
 lauge neutralisieren, entsprechend 0·0899 g Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{HCH}_3(\text{OCH}_3)(\text{O}\cdot\text{COCH}_3)_3$
$\text{CH}_3\text{CO} \dots$	43·31	43·58

Es ergibt sich also, dass dieser Körper das Triacetylpro-
 duct des 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxyhydrochinons ist.

Diese Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung meines
 früh verstorbenen Lehrers weil. Prof. Weidel ausgeführt, dem
 ich für die liebenswürdige Unterstützung stets dankbar sein
 werde.

Studien über die Alkyläther der Phloroglucine

von

J. Herzig.

I. Abhandlung:

Zur Kenntnis der Monoalkyläther des Phloroglucins

von

F. Aigner.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1900.)

Alle bisher untersuchten symmetrischen salzsauren Triamidoderivate des Benzols und seiner Homologen haben durch Kochen mit Wasser sehr leicht und glatt Körper geliefert, die durch Austausch der drei Amidogruppen gegen Hydroxylreste entstanden sind.

Auf diesem Wege wurden ja in der letzten Zeit viele Homologe des Phloroglucins dargestellt.¹

In derselben Weise gelang es Kohner,² durch Reduction des Pikrinsäuremethyläthers zum salzsauren Triamidoanisol und durch Hydrolyse des letzteren zu dem Methyläther des Phentetrols von der Stellung 1, 2, 3, 5 zu gelangen. Dieser Äther erwies sich, wie aus den Arbeiten von de Laire und Tiemann³ vorausgesehen werden konnte, als identisch mit dem von besagten Autoren als Spaltungsproduct des Irogenins erhaltenen Iretol.

¹ Flesch, M. 18, 755.

Weidel, M. 19, 223.

Weidel und Wenzel, M. 19, 236, 249.

Weisweiler, M. 21, 39.

² M. 20, 926.

³ Berl. Ber., 26, 2015.

Bei dieser Gelegenheit hat es sich gezeigt, dass die Reduction des Nitrokörpers zum Amidoderivat ganz leicht so geleitet werden kann, dass dabei eine Entmethylierung nicht stattfindet.

Betrachtet man die bereits angeführten Thatsachen etwas genauer, so könnte man daraus schließen, dass für die leichte Hydrolysierbarkeit einer Amidoverbindung die Anwesenheit dreier Amidogruppen in symmetrischer Stellung absolut notwendig wäre.

Anderseits gelang es aber Pollak¹ durch Hydrolyse des symmetrischen Diamidophenols Phloroglucin darzustellen.

Für die leichte Hydrolysierbarkeit sind also durchaus nicht drei symmetrische Amidogruppen erforderlich, sondern dieselbe kann auch bei einem Diamidooxyderivat statthaben, wenn nur die Bedingung erfüllt wird, dass die drei substituierenden Gruppen die Stellung 1, 3, 5 innehaben.

Combinirt man nun die von Kohner einerseits und Pollak anderseits gemachten Beobachtungen, so muss es wahrscheinlich erscheinen, dass man von den Alkyläthern des symmetrischen Diamidophenols durch Hydrolyse zu den Monoalkyläthern des Phloroglucins gelangen wird können.

Von diesen Gesichtspunkten aus habe ich es unternommen, die Reduction des symmetrischen Dinitroanisols und Dinitrophenetols, sowie die Hydrolyse der dabei entstehenden Amidokörper zu untersuchen, um so zu den Monoalkyläthern des Phloroglucins zu gelangen.

Die Darstellung dieser Alkyläther erschien schon deshalb sehr angezeigt, weil bisher aus dem Phloroglucin direct die Monoäther nur als Nebenproduct bei der Darstellung der Dialkyläther erhalten wurden.²

Die Monoäther entstehen bei dieser Gelegenheit nur in sehr geringer Menge, und abgesehen davon ist die Reinigung und Trennung derselben von den gleichzeitig entstandenen Dialkyläthern so complicirt, dass die Ausbeute dadurch nur noch verringert wird.

¹ M. 14, 414.

² Pollak, M. 18, 736; Weidel und Pollak, M. 18, 357; M. 21, 22.

Auf dem von mir eingeschlagenen Wege hingegen entstehen die Monoäther des Phloroglucins ganz glatt und rein, so dass jede weitere Trennung von Nebenproducten entfallen kann.

Phloroglucinmonomethyläther.

Im folgenden möchte ich vorerst über die Darstellung und Hydrolyse des Dinitroanisols berichten und daran die Beobachtungen anschließen, welche ich an dem auf diesem Wege erhaltenen Monomethyläther des Phloroglucins gemacht habe.

Als Ausgangsmaterial diene mir das käufliche symmetrische Trinitrobenzol, welches nach der so überaus einfachen Methode von Lobry de Bruyn¹ in das Dinitroanisol übergeführt wurde. Nach der Reinigung dieses Productes durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurde dasselbe der Reduction unterworfen.

Dabei sind nun gewisse Vorsichtsmaßregeln anzuwenden, da das Reductionsproduct ziemlich empfindlich ist und die Reaction sehr leicht einen stürmischen Verlauf nimmt.

Ich möchte daher einiges über die Art der Reduction an dieser Stelle mittheilen.

25 g Dinitroanisol werden fein gepulvert mit 150 g 33procentiger Salzsäure in einem Kolben vereinigt und dann unter Schütteln allmählich 100 g Zinn eingetragen, wobei man darauf achten muss, dass die Temperatur nicht über 50° C. steige, da sonst die Reaction sehr heftig vor sich geht und die Ausbeute bedeutend verschlechtert wird. Es ist daher angezeigt, den Kolben stets in Wasser zu kühlen und erst, wenn alles Zinn eingetragen und bis auf geringe Reste aufgebraucht ist, etwa eine halbe Stunde lang auf 50 bis 60° C. zu erwärmen. Hierauf wird der ganze Kolbeninhalt, welcher nunmehr das Zinndoppelsalz des salzsauren Diamidoanisols enthält, im Vacuum abdestilliert, um den Überschuss an Salzsäure zu entfernen. Die trockene Masse wird sodann in 2 l destilliertem Wasser gelöst und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Vom Schwefelzinn wird abfiltriert, der Niederschlag gut gewaschen und dann die ganze Flüssigkeitsmenge im Vacuum unter Durchleiten von

¹ Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 9. 208.

Kohlensäure zur Trockene abdestilliert. Es hinterbleibt nun im Kolben das salzsaure Diamidoanisol als weiße, krystallinische Masse, die sich an der Luft rasch röthlich färbt. Auf der Thonplatte abgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bleibt das Product fast rein weiß und kann ohneweiteres zu Analysen verwendet werden. Es zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern verfärbt und zersetzt sich bei etwa 220° C.

Die Analysen dieser Verbindung ergaben Resultate, wonach die Reduction ohne jede secundäre Reaction vor sich gieng, so dass die Verbindung thatsächlich als salzsaures Diamidoanisol angesprochen werden kann.

- I. 0·2068 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·2215 g Jodsilber.
- II. 0·2130 g Substanz lieferten 25 cm³ feuchten Stickstoff bei 16·5° C. und 748·1 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_3(OCH_3)(NH_2HCl)_2$
OCH ₃	14·13	—	14·69
N	—	13·42	13·27

Entsprechend den besonderen Umständen, welche in diesem Falle vorlagen, musste die Methode der Hydrolyse etwas abgeändert werden.

Es ist fürs erste absolut nothwendig, mit ausgekochtem, und unter Einleiten von Kohlensäure wieder erkalten gelassenem Wasser zu arbeiten. Außerdem muss man in einer viel verdünnteren Lösung hydrolysieren, als es bis jetzt der Fall war. Die Mengenverhältnisse waren derart, dass auf 10 g salzsaures Salz 4 bis 5 l des ausgekochten Wassers kamen. Die Lösung wurde im Kolben unter Einleiten von Kohlensäure 8 bis 10 Stunden am Rückfluss gekocht. Sie färbt sich sehr schwach röthlich, ohne aber während der Hydrolyse wesentlich nachzudunkeln.

Beachtet man diese Vorsichtsmaßregeln nicht, so färbt sich die Lösung sofort dunkel, wird schließlich ganz braun, und die Ausbeute ist bedeutend schlechter.

Nach der Hydrolyse wurde die gesammte Flüssigkeit im partiellen Vacuum unter Durchleiten von Kohlensäure bis auf 1 l eingengt und nach dem Erkalten drei- bis viermal mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Extract hinterlässt nach dem Verdunsten des Äthers eine gelbe, syrupdicke Flüssigkeit, welche nur langsam zu einem Krystallbrei erstarrt.

Zur weiteren Reinigung wurde das Product im Vacuum unter Einleiten von Kohlensäure destilliert. Die Destillation gieng unter circa 12 mm Druck bei 188 bis 189° C. vor sich, und das Destillat krystallisierte sofort in der Vorlage zu einer schwach gelbgefärbten Masse, welche einen Schmelzpunkt von 75° C. zeigte, der mit dem von Weidel und Pollak angegebenen (75 bis 78°) genügend übereinstimmt. Die Ausbeute an Äther betrug 70—80% der theoretisch geforderten, während, wie schon erwähnt, der Monoäther nach der anderen Darstellungsmethode nur unter großen Schwierigkeiten und mit einer nur 12- bis 14procentigen Ausbeute erhalten werden konnte.

Dass thatsächlich der Phloroglucinmonomethyläther vorlag, zeigten die ausgeführten Analysen.

- I. 0.2224 g Substanz gaben 0.4864 g Kohlensäure und 0.1072 g Wasser.
- II. 0.2147 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0.3525 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)(OH)_2$
	I.	II.	
C	59.64	—	60.00
H	5.36	—	5.71
OCH ₃	—	21.65	22.14

Tribromphloroglucinmonomethyläther.

Beim Tribromphloroglucin konnte Herzig¹ beobachten, dass mit verdünnten Alkalien das gesammte Brom glatt abge-

¹ M. 6, 884.

spalten werden kann, ohne aber über den eigentlichen Mechanismus dieser Reaction vorläufig Anhaltspunkte zu gewinnen.

Von dem Gesichtspunkte ausgehend, dass dieser Reaction der Übergang des tertiären Tribromphloroglucins in die secundäre Form vorausgeht, wurde das Tribromdiäthyl- und Tribromtriäthylphloroglucin¹ in Bezug auf leichte Abspaltbarkeit des Broms durch verdünnte Alkalien untersucht. Dabei zeigte sich, dass in diesen Körpern das Brom vollkommen widerstandsfähig und sogar bei Anwendung von concentrirter alkalischer Lösung nicht abspaltbar ist. Es war daher durch diese Beobachtungen bis zu einem gewissen Grade die bereits erwähnte Vermuthung als wahrscheinlich erkannt worden, da ja bekanntermaßen der Diäthyläther des Phloroglucins einer Umwandlung in die secundäre Form nicht mehr fähig ist, wie die glatte Darstellung des Triäthyläthers aus demselben beweist.

Andererseits war es durch Versuche von Pollak² beim Monoäthyläther als erwiesen zu betrachten, dass derselbe noch Pseudoäther zu liefern imstande ist. Es war daher von Interesse, zu eruieren, ob in der That auch hier die Correspondenz der leichten Abspaltbarkeit des Broms mit der leichten Bildung tautomerer Formen zu beobachten wäre.

Mit Rücksicht auf diese Thatsachen habe ich nun die Darstellung des Bromderivates des Phloroglucinmonomethyläthers unternommen und gleichzeitig die Einwirkung verdünnter Alkalien auf dasselbe untersucht.

Bei der Bromierung wurden folgende Mengenverhältnisse gewählt:

1 g Monoäther wurde in 8 bis 10 cm^3 Eisessig gelöst und sodann tropfenweise eine Lösung von 4 g Brom in 10 cm^3 Eisessig unter Kühlung eingetragen. Das Ende der Reaction kann an der deutlich braungelben Farbe der Flüssigkeit erkannt werden. Die Lösung wurde ins Vacuum über Kalk gestellt, wobei schon nach kurzer Zeit lange, durchsichtige Nadeln auszukrystallisieren begannen, welche nach dem Absaugen und

¹ Herzig und Pollak, M. 15. 701.

² M. 18. 745.

Umkristallisieren aus heißem Benzol analysenrein und von constantem Schmelzpunkt erhalten werden konnten.

In Wasser, Alkohol und Chloroform ist das Product ungewein leicht löslich. Der Schmelzpunkt der trockenen Substanz liegt bei 123° C.

Eine Methoxylbestimmung und eine Elementaranalyse, welche mit dem im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Producte vorgenommen wurden, ergaben folgende Zahlen.

- I. 0.2224 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0.1348 g Jodsilber.
- II. 0.2495 g Substanz gaben 0.2051 g Kohlensäure und 0.0277 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6Br_3(OCH_3)(OH)_2$
OCH ₃	7.99	—	8.28
C	—	22.42	22.28
H	—	1.23	1.33

Zur Charakterisierung dieser Verbindung wurde außerdem das Acetylderivat derselben hergestellt.

Zu diesem Behufe wurde das Bromproduct in gewöhnlicher Weise mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten und Eintragen in Wasser schied sich eine Krystallmasse aus, welche abgesaugt und gut gewaschen wurde. Die Verbindung kann aus heißem Alkohol umkristallisiert werden und scheidet sich aus diesem Solvens beim Erkalten in Form von schönen, langen, weißen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag constant bei 112 bis 114° C.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

- I. 0.2067 g Substanz im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebracht, gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0.1012 g Jodsilber.
- II. 0.2018 g Substanz gaben 0.2134 g Kohlensäure und 0.0380 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6Br_3(OCH_3)(OCOCH_3)_2$
OCH_3	6·46	—	6·72
C	—	28·84	28·63
H	—	2·09	1·95

Der Verlauf der Bromierung des Monoäthers und der Acetylierung des erhaltenen Bromproductes hat aber noch in einer anderen Beziehung Interesse, insoferne als man aus demselben ersehen kann, dass sich der Monoäther in jeder Hinsicht normal verhält, ein Umstand, der von Wichtigkeit ist, wenn man die Beobachtungen berücksichtigt, welche Rohm einerseits bei der Acetylierung des Tribromtrimethylphloroglucins, anderseits bei der Bromierung des Monomethyläthers des Trimethylphloroglucins machen konnte.

Einwirkung verdünnter Alkalien auf das Bromproduct.

Das Studium der Einwirkung verdünnter Kalilauge auf das Bromproduct sowohl, als wie auf das Acetylderivat desselben erwies, dass in der That der Monoäther eine Zwischenstellung einnimmt zwischen dem Phloroglucin und dessen Di- und Triäther.

Während, wie schon erwähnt, das Tribromphloroglucin das Brom quantitativ abspaltet, die Bromderivate des Phloroglucindi- und -triäthers hingegen vollkommen widerstandsfähig sind, konnte ich beim Tribromphloroglucinmonomethyläther zwar die Abspaltung von Brom nachweisen, allein es zeigte sich, dass, wenn man die Verhältnisse in Bezug auf Concentration noch so sehr variiert, die Ausbeute an Brom weit hinter der theoretischen für drei Bromatome geforderten zurückbleibt. Ich erhielt bei der Zersetzung des Bromproductes selbst statt 63·66% nur 22·66% Brom, bei der Zersetzung des Acetylproductes statt 52·06% 18·58%, respective 26·43% Brom.

Dibenzoylphloroglucinmonomethyläther.

Skraup,¹ der zuerst das Tribenzoylphloroglucin dargestellt hat, konnte beobachten, dass bei der Verseifung des-

¹ M. 10, 721.

selben zwar Benzoesäure fast quantitativ nachweisbar ist, Phloroglucin hingegen nur in sehr geringer Menge erhalten werden kann.

Bei der Möglichkeit, dass auch beim Benzoylieren in alkalischer Lösung Pseudoäther entstehen könnten, habe ich die Gelegenheit zur Darstellung des Benzoylderivates des Monoäthers benützen zu müssen geglaubt, und zwar mit dem Vorsatze, das so erhaltene Benzoylproduct gleichzeitig in Bezug auf die Rückgewinnung des Monoäthers zu studieren.

1 g Äther wurde in 80 cm^3 Kalilauge (specifisches Gewicht 1.13) gelöst und nach und nach 10 g Benzoylchlorid unter Schütteln eingetragen. Es schied sich alsbald ein krystallinischer Körper aus, der in Wasser vollständig unlöslich ist. Nach dem Abfiltrieren und Waschen wurde die Verbindung aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wodurch feine, farblose Nadeln erhalten wurden, deren Schmelzpunkt nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 96° C. lag. Eine Methoxylbestimmung zeigte, dass thatsächlich, wie zu erwarten war, zwei Benzoylreste eingetreten sind.

0.1987 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0.1332 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$
OCH_3	8.84	8.91

Zum Behufe des Nachweises der Benzoylreste habe ich versucht, ob nicht die Acetylbestimmungsmethode von Wenzel¹ auch hier anwendbar wäre.

Während nämlich R. und H. Meyer² die Verseifung in alkalischer Lösung vornahmen, kann man, wie es sich zeigte, genau wie bei der vorerwähnten Acetylbestimmungsmethode in saurer Lösung verseifen. Auch kann man nach der Methode von Wenzel die Benzoesäure leicht überdestillieren, wenn man mehrmals Wasser aufgießt und kein zu großes Vacuum

¹ M. 18, 660.

² Berl. Ber., 28, 2965.

anwendet. Die Titration habe ich nach R. und H. Meyer vorgenommen.

0.2507 g Substanz verbrauchten 14.4 cm^3 $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$
$\text{COC}_6\text{H}_5 \dots$	60.03	60.35

Die Verseifung zum Zwecke der Rückgewinnung des Äthers habe ich mit Ätzkali vorgenommen, und zwar auf folgende Art. 2 g Substanz wurden in 200 cm^3 Alkohol gelöst und 4 g Ätzkali (in 20 cm^3 Wasser gelöst) hinzugefügt. Diese Mischung wurde dann 1 Stunde gekocht, nach dem Erkalten stark verdünnt und weiterhin in die Lösung durch mehrere Stunden Kohlensäure eingeleitet. Sodann wurde die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert, wobei eine dickflüssige Masse zurückblieb, die im Vacuum unter Durchleiten von Kohlensäure destilliert wurde. Bei 30 mm Druck und 210° C. gieng ein hellgelb gefärbter Körper über, der in der Vorlage bald zu krystallisieren begann.

Um aber das Product, welches infolge der geringen Mengen noch unrein war, völlig rein zu erhalten, habe ich es aus heißem Toluol umkrystallisiert, worauf sein Schmelzpunkt zwischen 78 und 81° C. lag.

Mit Rücksicht auf die Differenz im Schmelzpunkte gegen die früheren Beobachtungen wurde eine Methoxylbestimmung der gereinigten Substanz vorgenommen.

0.2165 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0.3515 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{OCH}_3$
$\text{OCH}_3 \dots\dots$	21.41	22.14

Wie man sieht, ist also der Körper thatsächlich Phloroglucinmonomethyläther und die Differenz im Schmelzpunkte lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass die früheren Bestim-

mungen des Schmelzpunktes mit Substanzen vorgenommen wurden, die nach dem Destillieren keine weitere Reinigung durch Umkrystallisieren erfahren haben.

Von diesem so gereinigten Äther erhielt ich 71% der theoretisch geforderten Menge, so dass man wohl das Benzoylderivat als echten Benzoyläther des Phloroglucinmonomethyläthers ansehen kann. Allerdings kann ich mir nicht verhehlen, dass bei der leichten Abspaltbarkeit sauerstoffhaltiger Seitenketten aus dem Phloroglucin diese glatte Verseifung nicht absolut als beweisend betrachtet werden kann.

Diacetylphloroglucinmonomethyläther.

Der Vollständigkeit halber habe ich auch das Acetylderivat des Äthers dargestellt, wobei der vollkommen normale Verlauf der Reaction unter Bildung eines Diacetylproductes constatirt werden konnte. Die Acetylierung wurde auf gewöhnliche Weise unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat vorgenommen. Das Acetylproduct lässt sich am besten aus heißem Alkohol umkrystallisieren und bildet farblose, lange Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt von 74° C. aufweisen. Die Analysen des über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Körpers lieferten die theoretisch für das Diacetylderivat geforderten Werte.

- I. 0·2062 g Substanz gaben 0·4485 g Kohlensäure und 0·0970 g Wasser.
- II. 0·2044 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·2052 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_3(OCH_3)(OCOCH_3)_2$
C	59·32	—	58·93
H	5·23	—	5·36
OCH ₃	—	13·24	13·83

Phloroglucinmonoäthyläther.

Da die von mir eingangs beschriebene Darstellung des Phloroglucinmonomethyläthers ein so befriedigendes Resultat

lieferte, so habe ich auch versucht, den von Weidel und Pollak¹ mit nur 12procentiger Ausbeute gewonnenen Mono-äthyläther auf dieselbe Weise darzustellen.

Die Methode hat sich auch hier ganz gut bewährt und die Ausbeute, auf das Dinitrophenetol gerechnet, ist auch eine quantitativ ziemlich gute. Allerdings ist hier ein Umstand nicht zu übersehen, nämlich der, dass die Darstellung des Dinitrophenetols nach Lobry de Bruyn² weitaus umständlicher und quantitativ viel schlechter vor sich geht, als die des Dinitroanisols.

Bei der Darstellung des Dinitrophenetols konnte außerdem die Beobachtung gemacht werden, dass beim Umkrystallisieren des Rohproductes sich anstatt des von Lobry de Bruyn selbst angegebenen Chloroforms die Anwendung von Alkohol besser empfiehlt. Man erhält dann ein schwach gelbgefärbtes Product, dessen Schmelzpunkt constant bei 97° C. lag, während Lobry de Bruyn denselben bei 90° C. angibt.

Die Reduction des Nitrokörpers führte ich ganz analog aus, wie ich sie beim Dinitroanisol angegeben habe. Eine Äthoxylbestimmung bestätigte die Bildung des salzsauren Diamidophenetols ohne jede secundäre Reaction.

0.2025 g Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0.2075 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)(NH_2HCl)_2$
$OC_2H_5 \dots$	19.62	20.00

Die Hydrolyse lässt sich auch auf ganz dieselbe Art ausführen, wie früher angegeben wurde. Nach dem Ausschütteln mit Äther destillierte das erhaltene Product im Vacuum unter 15 mm Druck bei 220° C. Aus heißem Wasser krystallisierte der Äther in lichtgelben Blättchen, welche ich zunächst lufttrocken werden ließ. In diesem Zustande enthält die Verbindung, wie weitere Untersuchungen gezeigt haben, noch 2 Moleküle

¹ M. 18, 357.

² Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 13, 153.

Krystallwasser, eine Thatsache, die mit den Beobachtungen von Weidel und Pollak¹ übereinstimmt. Das Krystallwasser lässt sich durch Trocknen der Verbindung über Schwefelsäure vollständig vertreiben.

Der wasserfreie Äther zeigt den Schmelzpunkt von 84° bis 86° C. Der bisher beobachtete Schmelzpunkt lag etwas tiefer, offenbar weil bei der Bestimmung desselben die Hygroskopicität nicht genügend berücksichtigt wurde.

Zur weiteren Identifizierung wurde noch eine Äthoxylbestimmung ausgeführt, welche folgendes Resultat lieferte:

0.2267 g wasserfreie Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0.3312 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)(OH)_2$
$OC_2H_5 \dots$	27.98	29.22

Es ist also in der That auch hier die Reduction des Nitrokörpers und die Hydrolyse des Amidoderivates glatt und ohne Schwierigkeit gelungen.

¹ L. c.

lieferte, so habe ich auch versucht, den von Weidel und Pollak¹ mit nur 12procentiger Ausbeute gewonnenen Monoäthyläther auf dieselbe Weise darzustellen.

Die Methode hat sich auch hier ganz gut bewährt und die Ausbeute, auf das Dinitrophenetol gerechnet, ist auch eine quantitativ ziemlich gute. Allerdings ist hier ein Umstand nicht zu übersehen, nämlich der, dass die Darstellung des Dinitrophenetols nach Lobry de Bruyn² weitaus umständlicher und quantitativ viel schlechter vor sich geht, als die des Dinitroanisols.

Bei der Darstellung des Dinitrophenetols konnte außerdem die Beobachtung gemacht werden, dass beim Umkrystallisieren des Rohproductes sich anstatt des von Lobry de Bruyn selbst angegebenen Chloroforms die Anwendung von Alkohol besser empfiehlt. Man erhält dann ein schwach gelbgefärbtes Product, dessen Schmelzpunkt constant bei 97° C. lag, während Lobry de Bruyn denselben bei 90° C. angibt.

Die Reduction des Nitrokörpers führte ich ganz analog aus, wie ich sie beim Dinitroanisol angegeben habe. Eine Äthoxylbestimmung bestätigte die Bildung des salzsauren Diamidophenetols ohne jede secundäre Reaction.

0·2025 g Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·2075 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)(NH_2HCl)_2$
$OC_2H_5 \dots$	19·62	20·00

Die Hydrolyse lässt sich auch auf ganz dieselbe Art ausführen, wie früher angegeben wurde. Nach dem Ausschütteln mit Äther destillierte das erhaltene Product im Vacuum unter 15 mm Druck bei 220° C. Aus heißem Wasser krystallisierte der Äther in lichtgelben Blättchen, welche ich zunächst lufttrocken werden ließ. In diesem Zustande enthält die Verbindung, wie weitere Untersuchungen gezeigt haben, noch 2 Moleküle

¹ M. 18, 357.

² Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 13, 153.

Krystallwasser, eine Thatsache, die mit den Beobachtungen von Weidel und Pollak¹ übereinstimmt. Das Krystallwasser lässt sich durch Trocknen der Verbindung über Schwefelsäure vollständig vertreiben.

Der wasserfreie Äther zeigt den Schmelzpunkt von 84° bis 86° C. Der bisher beobachtete Schmelzpunkt lag etwas tiefer, offenbar weil bei der Bestimmung desselben die Hygroskopicität nicht genügend berücksichtigt wurde.

Zur weiteren Identifizierung wurde noch eine Äthoxylbestimmung ausgeführt, welche folgendes Resultat lieferte:

0.2267 g wasserfreie Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0.3312 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)(OH)_2$
$OC_2H_5 \dots$	27.98	29.22

Es ist also in der That auch hier die Reduction des Nitrokörpers und die Hydrolyse des Amidoderivates glatt und ohne Schwierigkeit gelungen.

¹ L. c.

Über eine neue Darstellungsweise der γ -Pyridincarbonsäure und über einige Derivate derselben

von

Ludwig Ternájdó.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1900.)

Die bisher üblichen Methoden zur Darstellung der Isonicotinsäure führen zu keinem befriedigenden Resultate, da einerseits die Ausbeuten zu gering sind, anderseits die Trennung der Isonicotinsäure von der sie stets in überwiegender Quantität begleitenden Nicotinsäure sehr schwierig vollkommen auszuführen ist.

Da mir die Aufgabe gestellt war, einzelne Derivate der γ -Pyridincarbonsäure eingehender zu studieren, musste ich damit beginnen, die Methoden zur Darstellung dieser Säure durchzuprüfen. Die von R. Mayer¹ angegebene habe ich derart modifiziert, dass ich statt Chinolin das hochsiedende Amylbenzoat in Anwendung brachte. Ebenso habe ich die von Hoogewerff und van Dorp² erwähnte Destillation der Cinchomeronsäure im Wasserstoffstrome wiederholt. Beide Methoden lieferten zwar positive, aber quantitativ wenig befriedigende Resultate.

Etwas günstiger gestaltete sich die Ausbeute beim Erhitzen von Cinchomeronsäure im Einschmelzrohre, mit einem 10% Anhydrid enthaltenden Eisessig durch drei Stunden auf 215° C.³

¹ Monatshefte für Chemie (1892), XIII, S. 351.

² Annalen der Chemie (1880), Band 204, S. 113.

³ Monatshefte für Chemie (1882), III, S. 604.

Auch Pyridintricarbonsäure lieferte beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 210 bis 215° mit 10% Essigsäureanhydrid enthaltendem Eisessig kleine Quantitäten einer Verbindung, deren Analysen und Schmelzpunkt, den ich bei 310° (uncorr.) fand, die Identität mit Isonicotinsäure bewiesen.

Die Arbeiten von Goldschmiedt und Strache,¹ besonders aber die von Strache² verfolgend, tauchte der Gedanke auf, die Isonicotinsäure frei von der sie stets begleitenden Nicotinsäure aus dem Ester der Cinchomeronsäure darzustellen, umsomehr als auch schon Strache die Vermuthung ausgesprochen hatte, dass die beim Erhitzen des Cinchomeronsäuremonoäthylesters in Nadeln sublimierende, gegen 300° schmelzende Substanz als Isonicotinsäure anzusprechen wäre.³ Ist in der That die beim Erhitzen des Monomethylesters entstehende Substanz nur reine γ -Pyridincarbonsäure, so wäre damit die Constitution der Verbindung als ein γ -Methylester der Cinchomeronsäure sehr wahrscheinlich gemacht. Neuerdings hat Kirpal,⁴ von anderen Gesichtspunkten ausgehend, dieselbe Stellung für diesen Ester in Anspruch genommen.

Durch einen Versuch konnte ich mich überzeugen, dass die Zersetzung des Cinchomeronsäuremethylesters durchaus nicht sehr glatt vor sich geht, und dass daher dieselbe selbst für den Fall, als dabei thatsächlich nur γ -Pyridincarbonsäure entstünde, sich keineswegs als eine Methode zur Darstellung dieser Säure eignen würde.

Man konnte aber nun daran denken, diesen Säureester durch Überführen in ein Metallsalz für die Zersetzung geeigneter zu machen, und eben diesen Weg habe ich in der That mit gutem Erfolge eingeschlagen, indem ich durch trockene Destillation des Silbersalzes des Cinchomeronsäuremonomethylesters zu einer relativ guten Ausbeute an Isonicotinsäuremethylester gelangen konnte.

¹ Monatshefte für Chemie (1889), X, S. 157.

² Monatshefte für Chemie (1890), XI, S. 135.

³ Monatshefte für Chemie (1890), XI, S. 136.

⁴ Monatshefte für Chemie (1899), XX, S. 768.

Bevor ich aber über diese Methode berichte, möchte ich noch über die Beschaffung der Ausgangsmaterialien einige Mittheilungen machen, da mir auch hier die Angabe einiger kleiner Modificationen zum Zwecke der Erhöhung der Ausbeuten von Wichtigkeit erscheint. Zur Darstellung der Cinchomeronsäure habe ich als Ausgangsproduct das Chinin gewählt, umsomehr als, wie Weidel und Schmidt¹ bei einer früheren Arbeit nachgewiesen haben, bei der vorsichtigen Oxydation des Chinins mittels concentrirter Salpetersäure nur Cinchomeronsäure entsteht. Das Chininum purum (Braunschweiger) wurde ohne weitere Reinigung verwendet; es hatte einen geringen Wassergehalt von 0.787% und den Schmelzpunkt von 164° (uncorr.), während chemisch reines Chinin bei 172.8° schmilzt und wasserfrei ist.

Durch eine kleine Abänderung bei der Darstellung der Cinchomeronsäure erzielte ich eine weitaus bessere Ausbeute, als die von Weidel und Schmidt angegebene (28%) war.²

In einer circa 10 l fassenden tubulierten Retorte wurden 250 g gepulvertes Chinin in 6 kg concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1.400) gelöst und nach Zugabe von 1500 g rother rauchender Salpetersäure im schwachen Sieden erhalten. Die Einwirkung ist anfangs ziemlich heftig, mäßigt sich jedoch nach 15 bis 20 Stunden, und die Entwicklung brauner Dämpfe wird immer schwächer. Nach etwa 150stündigem, schwachem Sieden ist die Operation beendet, wobei die Chininlösung schwach weingelb und die überdestillierende Salpetersäure wasserhell geworden ist. Bei starkem Siedenlassen entstehen auf Kosten der Cinchomeronsäure nicht unansehnliche Mengen von Oxalsäure. Nach dem Abdestillieren der Salpetersäure wird die Lösung am Wasserbade bis zur feuchten Salzmasse eingedampft, sodann mit heißem Wasser aufgenommen und auskrystallisieren gelassen. Die schwach grünlichgelb gefärbten Krystalle werden nach dem Absaugen an der Wasserluftpumpe unter Zuhilfenahme von verdünnter Salpetersäure in heißem Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und einigemal umkry-

¹ Berl. Ber. (1879), XII. S. 1146.

² Berl. Ber. (1879), XII, S. 1148.

stallisiert. Die so gereinigte Cinchomeronsäure hatte einen constanten Schmelzpunkt von 246° (uncorr.) und wurde in diesem Zustande weiter verarbeitet (Weidel und Schmidt: Schmelzpunkt 249 bis 251°). Die Ausbeute betrug 42% vom angewandten Chinin.

Die gepulverte Cinchomeronsäure wurde nach den Angaben von Goldschmiedt und Strache¹ in das Anhydrid (Ausbeute 65% der theoretischen) und dieses in den sauren Methylester der Cinchomeronsäure umgewandelt. Ich erhielt so eine nahezu quantitative Ausbeute (bis 98%) des constant bei 154° schmelzenden Esters. Die Elementaranalyse dieses Esters lieferte Zahlen, die mit den berechneten in guter Übereinstimmung stehen:

- I. 0.1980 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0.3865 g Kohlensäure und 0.0711 g Wasser.
- II. 0.2074 g Substanz gaben bei der nach Zeisel ausgeführten Methoxylbestimmung 0.2645 g Jödsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_5\text{H}_3\text{N} \cdot \text{COOCH}_3 \cdot \text{COOH}$
C	53.23	—	53.04
H	3.98	—	3.87
OCH_3	—	16.82	17.12

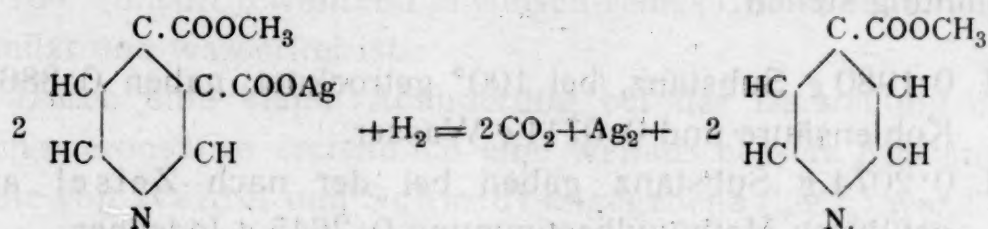
Cinchomeronsäuremethylester-Silbersalz.

Zum Zwecke der Darstellung des Silbersalzes verfährt man am besten wie folgt: Der Ester wird in der fünf- bis sechsfachen Menge Wasser gelöst, mit einer etwa siebenprocentigen titrierten Ammoniakflüssigkeit neutralisiert und dann mit einem kleinen Überschusse von wässrigem Silbernitrat unter fortwährendem Umrühren gefällt. Der schneeweiße Niederschlag wird nach acht- bis zehnstündigem Stehen abfiltriert und bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaction gewaschen. Bei

¹ Monatshefte für Chemie (1889), X, S. 157 und (1890), XI, S. 134.

100° getrocknet stellt das Salz zerrieben ein blendend weißes, luft- und lichtbeständiges Pulver dar, aus mikroskopisch kleinen Prismen und Täfelchen bestehend, welches ohne zu schmelzen sich zersetzt. Die Ausbeute ist sehr gut und erreicht nahezu 93% der Theorie.

Wird dieses Silbersalz im Wasserstoffstrome der trockenen Destillation unterworfen, so zersetzt es sich unter Abscheidung von kohligen Substanzen und Silber, indem sich unter Abspaltung von Kohlensäure Isonicotinsäuremethylester bildet, welcher sich dann im Vacuum destillieren lässt. Den chemischen Process bei der Bildung des Esters kann man durch die folgende Gleichung zum Ausdruck bringen:



Die Destillation wurde wie folgt ausgeführt: In ein circa 35 cm langes, schwer schmelzbares Glasrohr von etwa 15 mm innerer Weite wurden je 20 g des Silbersalzes locker eingefüllt. Das Ende des Rohres war ausgezogen, in stumpfem Winkel nach abwärts gebogen und steckte in einem kleinen Dreikugelhühler, welcher mit der Vorlage in Verbindung stand. Außerdem wurden noch mehrere mit Methylalkohol gefüllte Waschflaschen vorgelegt, um die bei der Zersetzung entstehenden äußerst flüchtigen Dämpfe aufzufangen, wodurch ein erheblicher Verlust vermieden wurde. In dem vorderen Ende des schwerschmelzbaren Glasrohres steckte ein Capillarrohr, durch welches der ganze Apparat vorerst mit trockenem Wasserstoffgas gefüllt wird. Beim Beginne der Operation wird der Apparat mit der Pumpe in Verbindung gesetzt und evacuirt. Nach dem Evacuieren wird das Rohr vorsichtig und schwach erhitzt, wobei schon nach kurzer Zeit eine hellgelbe Flüssigkeit überdestilliert und die Vorlagen sich mit dichten, weißgelben bis braunen Dämpfen füllen, die durch den vorgelegten Alkohol absorbiert werden. Bei der bis zur schwachen Rothgluth fortgesetzten Destillation wird das Destillat dunkelfärbig bis

schwarz. Sobald die Entwicklung der Dämpfe aufhört, ist die Destillation beendet, und im Rohre selbst bleibt ein grauschwarzer, zerklüfteter, ziemlich harter, poröser Rückstand, aus kohligem Substanzen und fein vertheiltem Silber bestehend, zurück. Dieser Rückstand besitzt pyrophorische Eigenschaften, die er noch nach Monaten beibehält. Das in der ersten Vorlagflasche gesammelte Öl ist der noch nicht ganz reine

Methylester der γ -Pyridincarbonsäure.

Die vereinigten Flüssigkeiten aus den weiteren Vorlagflaschen gaben nach dem Abdestillieren des Alkohols einen Rückstand, der mit dem rohen Ester vereinigt werden kann. Dieses Rohproduct wurde im Vacuum der Rectification unterworfen, wobei nach dreimaliger Wiederholung eine wasserklare, stark dispergierende, leichtbewegliche Flüssigkeit erhalten wurde, die bei 21 mm Druck constant bei 104° (uncorr.) siedet. Die Ausbeute an reinem Ester betrug über 58% der theoretischen.

Die Zahlen der Elementaranalyse und der Methoxylbestimmung stimmen mit den theoretisch geforderten vollkommen überein:

I. 0.2047 g Substanz gaben 0.4618 g Kohlensäure und 0.1003 g Wasser.

II. 0.1798 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0.3140 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_5H_4N.CO_2CH_3$
C	61.52	—	61.31
H	5.42	—	5.11
OCH ₃	—	23.03	22.62

Der Ester lässt sich auch bei gewöhnlichem Drucke unter minimaler Verfärbung und Zersetzung destillieren, wie das die mit einer bei 207 bis 209° übergegangenen Partie ausgeführte Methoxylbestimmung bestätigt:

0·2038 g Destillat gaben nach Zeisel 0·3477 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4N \cdot COOCH_3$
OCH_3	22·51	22·62

Trotz dieses Befundes ist die Destillation bei gewöhnlichem Drucke nicht zu empfehlen, weil, abgesehen von der Bräunung, auch der Geruch des Destillats nicht mehr rein aromatisch, an Krauseminzen erinnernd ist, wie der des reinen Esters. Es lässt sich vielmehr durch den Geruch die Anwesenheit von Pyridin deutlich nachweisen.

Der γ -Pyridinmonocarbonsäuremethylester erstarrt bei circa $1\cdot5^\circ$ (uncorr.) zu einer aus feinen, langen, weißen Nadeln bestehenden Krystallmasse; die zu Büscheln vereinigten Nadeln schmelzen dann bei circa $8\cdot5^\circ$ (uncorr.). Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Äther, Benzol löslich. An der Luft verfärbt er sich, während er im Dunkeln monatelang unverändert haltbar ist.

γ -Pyridinmonocarbonsäure.

Die Verseifung des γ -Pyridinmonocarbonsäureesters geht bei Anwendung von einer 4 bis 5%igen Lösung von Ätzkali glatt vor sich und ist in 1 bis 2 Stunden vollendet, wobei der aromatische Geruch des Esters verschwindet. Nach der Verseifung wurde die Lösung in der Siedehitze mit essigsaurem Kupfer gefällt und der Niederschlag, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die so aus Wasser gewonnenen, zumeist sternförmig gruppierten Krystallnadeln zeigten den Schmelzpunkt von 310° (uncorr.). Die Elementaranalyse lieferte das folgende Resultat:

0·1974 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4209 g Kohlensäure und 0·0705 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_5H_4NCOOH
C	58·15	58·53
H	3·96	4·06

Schon der Schmelzpunkt und die Analyse sprechen für die Identität dieser Säure mit der Isonicotinsäure. Die Säure liefert übrigens mit Bleizucker keinen Niederschlag und auch Eisenchlorid ruft in der Lösung keine Färbung hervor. Um aber die Identität sicher nachzuweisen, bediente ich mich des charakteristischen Platindoppelsalzes, welches auf gewöhnliche Weise in großen Krystallen erhalten werden kann. Das aus prachtvollen orangegelben Krystallen bestehende Salz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche bei 110 bis 115° vollständig entweichen.

0.3680 g lufttrockene Substanz verloren bei 115° 0.0194 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5NO_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$
H ₂ O	5.27	5.21

Die ausgeführte Platinbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.2493 g wasserfreie Substanz hinterlassen nach dem Glühen 0.0739 g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_6H_5NO_2 \cdot HCl) + PtCl_4$
Pt	29.64	29.77

Die beiden Analysen bestätigen die Formel: $(C_6H_5NO_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, wie sie bei der γ -Pyridincarbonensäure beobachtet wurde. Die krystallographische Bestimmung des salzsauren Platindoppelsalzes der Isonicotinsäure, die Herr Hofrath v. Lang auszuführen die Güte hatte, bewies zum Überflusse, dass das Salz mit dem Platindoppelsalze der γ -Pyridincarbonensäure identisch ist. Er berichtet darüber Folgendes:

»Die Messungen an den mir übergebenen Krystallen stimmen vollkommen mit den Angaben Brezinas für salzsaures Platinchlorid-Isonicotinsäure.¹ Es wurden an den

¹ Sitzungsber. der Wiener Akad., II. Abth., Bd. LXXX (1879), S. 5853.

Krystallen die Form (011) und die Fläche ($\bar{2}\bar{1}1$) gefunden, welche von Brezina nicht angegeben sind«.

Chlorhydrat des Isonicotinsäuremethylesters.

Analog den Verbindungen der Nicotin- und Picolinsäure habe ich auch hier einige dargestellt, um eine Parallele zwischen diesen Säuren ziehen zu können. So gibt der Isonicotinsäuremethylester eine schön krystallisierte Salzsäureverbindung, wenn man den Ester, in wenig Wasser gelöst, mit concentrirter Salzsäure vermischt, im Vacuum über Calciumoxyd und concentrirter Schwefelsäure stehen lässt; es entstehen große weiße Krystalltafeln und Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser als analysenrein betrachtet werden können. Sie zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich bei 257° (uncorr.). Die directe Halogenbestimmung der bei 100° getrockneten Verbindung ergab das folgende Resultat:

0.2440 g Substanz gaben 0.2057 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4NCOOCH_3 + HCl$
Cl	20.30	20.24

Chlorplatinat des Isonicotinsäuremethylesters.

Dasselbe wird erhalten, wenn eine wässrige Lösung der Salzsäureverbindung des Isonicotinsäuremethylesters nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit einer concentrirten Lösung (1:4) von Platinchlorid vermischt wird, oder der Ester mit der circa gleichen Menge Wasser und der doppelten Menge concentrirter Salzsäure versetzt, und ihm etwas über die berechnete Menge einer Platinchloridlösung hinzugefügt wird; kühlt man dabei das Gemisch auf etwa 0° ab, so schießen schon nach kurzer Zeit lange nadelförmige Krystalle, zu Büscheln vereinigt, hervor, die sich im Vacuum noch vermehren. Die aus salzsäurehaltigem Methylalkohol umkrystallisierten, prachtvoll glänzenden, orangerothen Nadeln zeigen den Schmelzpunkt von 174 bis 175° .

(uncorr.). Die Platin- und Methoxylbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz lieferte Zahlen, die mit der Formel



im besten Einklange stehen:

- I. 0·3006 g Substanz lieferten 0·0851 g Platin.
 II. 0·3276 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2282 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_6\text{Pt}$
Pt	28·31	—	28·55
OCH ₃	—	9·19	9·04

Jodmethyladditionsproduct des Isonicotinsäuremethylesters.

Wie bei den Äthylestern der Nicotinsäure,¹ Picolinsäure² und Isonicotinsäure,³ kann man die directe Anlagerung von Jodmethyl an das Stickstoffatom auch bei dem Methylester der Isonicotinsäure erzielen. Vermischt man unter Eiskühlung den Ester mit einem Überschusse von Jodmethyl, so scheiden sich aus der weinroth gewordenen Lösung plötzlich kleine ziegelrothe Krystalle aus, die, eine ziemlich feste Kruste bildend, an der Gefäßwand haften und sich auch nach weiterer Zugabe von Jodmethyl nicht auflösen. Wird nun das Reactionsproduct einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt, hierauf das überschüssige Jodmethyl vollständig abdestilliert, so hinterbleibt ein ziegelrothes Krystallmehl, welches mit Wasser leicht eine schwachgelbe, opalisierende Lösung gibt. Das aus Wasser einigemal umkrystallisierte Jodmethyladditionsproduct bildet prachtvolle, scharlachrothe, lange Krystallnadeln und Prismen, die bei 179° (uncorr.) sich bräunen und bei 183 bis 184° (uncorr.) total zersetzen. Die directe Jodbestimmung und die Elementaranalyse der im Vacuum getrockneten Substanz gaben der Annahme entsprechende Zahlen:

¹ Monatshefte für Chemie (1895), XVI, S. 49.

² Monatshefte für Chemie (1894), XV, S. 168.

³ Bertelsmann, Inaug.-Dissert. Basel, 1895, S. 34.

- I. 0·2477 g Substanz gaben 0·2075 g Jodsilber.
 II. 0·2319 g Substanz lieferten 0·2874 g Kohlensäure und 0·0762 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_5H_4NCOOCH_3 \cdot J \cdot CH_3$
J	45·27	—	45·52
C	—	33·79	34·41
H	—	3·65	3·58

Obige Formel wird auch durch die nach Herzig und Meyer¹ ausgeführte Bestimmung des Methyls am Stickstoff neben Methoxyl bestätigt.

0·2174 g getrocknete Substanz gaben:

- I. bei der Methoxylbestimmung 0·1948 g Jodsilber;
 II. bei der Methylbestimmung 0·1582 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	1 CH ₃
CH ₃ als OCH ₃	5·72	—	5·37
CH ₃ als N·CH ₃	—	4·64	

Isonicotinsäuremethylbetain.

Das Betain kann sowohl aus dem Jodmethyl-, als auch aus dem Chlormethyladditionsproducte des Isonicotinsäureesters dargestellt werden. Man schüttelt die wässrige Lösung der genannten Additionsproducte mit frischgefälltem, feuchtem Silberoxyd so lange, bis eine Reaction auf Halogen in der wässrigen Lösung negativ ausfällt, und behandelt das Filtrat warm mit Schwefelwasserstoff, weil, wie es scheint, das Betain etwas Silber in Lösung hält. Nach dem Einengen am Wasserbade wird nochmals filtriert und liefert die wässrige Lösung, im Vacuum abgedunstet, schöne, glänzende, lange Krystallnadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 264°

¹ Monatshefte für Chemie (1894), XV, S. 622.

(uncorr.) unter totaler Zersetzung schmolzen. Das Methylbetaïn krystallisiert mit einem Molecül Krystallwasser, das bei 105° vollkommen entweicht:

0.2573 g im Vacuum zur Constanz getrocknete Substanz verloren bei 105° 0.0296 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NO_2 + H_2O$
H_2O	11.50	11.61

Das wasserfreie Betaïn ist äußerst hygroskopisch und kann infolge dessen nur in geschlossenen Gefäßen gewogen werden. Die Analyse der wasserfreien Substanz entspricht vollständig der Formel des Betaïns:

0.2277 g bei 105° getrocknetes Betaïn gaben 0.5145 g Kohlensäure und 0.1067 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NO_2$
C	61.62	61.31
H	5.20	5.11

Dass es sich hier wirklich um eine betaïnartige Verbindung handelt, wird durch die nach J. Herzig und H. Meyer¹ ausgeführte, kombinierte Bestimmung des Methyls an Sauerstoff und Stickstoff bestätigt, da die erstere ganz negativ ausfiel, während die letztere die geforderte Zahl lieferte:

0.2058 g vacuumtrockene Substanz gaben bei der Methylbestimmung 0.3037 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	berechnet für $C_7H_7NO_2 + H_2O$
CH_3 an N gebunden..	9.41	9.67

¹ Monatshefte für Chemie (1894), XV, S. 622.

Zur größeren Sicherheit wurde noch eine Analyse der wasserhaltigen Substanz vorgenommen, welche folgendes Resultat lieferte:

0.2239 g vacuumtrockene Substanz gaben 0.4422 g Kohlensäure und 0.1196 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NO_2 + H_2O$
C.....	53.86	54.19
H.....	5.93	5.81

Bertelsmann nimmt bei der Darstellung des Äthylbetaäns der Isonicotinsäure die intermediäre Bildung eines Silbersalzes des Äthoxypyridylum- γ -carbonsäureäthylesters an,¹ ohne aber irgend einen Beweis für dessen Existenz zu erbringen. In dem Falle des Methylbetaäns war die Ausscheidung von Schwefelsilber beim Einleiten von Schwefelwasserstoff so gering, dass ich aus diesem Grunde das Vorhandensein eines ähnlich constituirten Salzes für nicht wahrscheinlich halten kann.

Das Methylbetaïn gibt auch ein Platindoppelsalz, wenn man die wässrige Lösung des Betaäns mit einem kleinen Überschusse an Platinchloridlösung gemengt im Vacuum der Krystallisation überlässt. Nach 12 bis 15 Stunden schießen riesige, über 2 cm lange Krystallnadeln und große Tafeln aus der Lösung, die, von der Mutterlauge befreit, mit wenig Alkohol gewaschen, nach dem Umkrystallisieren prachtvolle orangerothe Tafeln und Nadeln liefern. Die Messung der Krystalle hatte Herr Hofrath v. Lang die Güte zu übernehmen, und berichtet hierüber Folgendes:

»Lange, glänzende Nadeln von licht gelbrother Färbung. Dieselben gehören dem triklinen Krystallsystem an. Außer den zur Längsrichtung parallelen Flächen (100), (010), ($\bar{1}$ 10), von denen die erste vorherrscht, wurden noch die Flächen (001), (101), (011), ($1\bar{1}$ 1) und ($1\bar{2}$ 1) beobachtet. Für die krystallographischen Elemente wurde gefunden:

¹ Bertelsmann, Inaug.-Dissert. Basel, 1895, S. 38.

$$a : b : c = 0.7242 : 0.8439 : 1$$

$$bc = 92^\circ 20'$$

$$ca = 94^\circ 56'$$

$$ab = 102^\circ 14'.$$

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen entsprechen den aus der Formel $(C_7H_7NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$ berechneten:

- I. 0.1986 g im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0.0553 g Platin.
- II. 0.2042 g im Vacuum getrocknete Substanz verloren bei 110° 0.0054 g Wasser.
- III. 0.2292 g im Vacuum getrocknete Substanz verloren bei 120° 0.0058 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{14}H_{16}O_4N_2Cl_6Pt + H_2O$
Pt	27.84	—	—	27.75
H ₂ O	—	2.64	2.53	2.55

0.2234 g bei 110° getrocknete, wasserfreie Substanz gaben nach dem Glühen 0.0634 g Platinrückstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{14}H_{16}O_4N_2Cl_6Pt$
Pt	28.33	28.59

Isonicotinsäureamid.

Der Methylester der Isonicotinsäure lässt sich in ziemlich guter Ausbeute mit Hilfe von Ammoniak in das entsprechende Säureamid überführen. Zur Darstellung des Amides wurden 15 g Isonicotinsäuremethylester mit 60 cm³ einer methylalkoholischen Ammoniaklösung, die bei -10° gesättigt war, 12 Stunden hindurch in einer Pfungst'schen Röhre einer Temperatur von 140 bis 150° ausgesetzt. Beim Öffnen der Röhre entweicht das überschüssige Ammoniak, und die gelbbraune Lösung

hinterließ nach dem Verdunsten am Wasserbade einen gelblichen Krystallkuchen. Dieser gab nach dem Entfärben mit Thierkohle als erste Ausscheidung eine geringe Menge von Krystallen, die bis 270° nicht schmolzen. Diese Fraction war wahrscheinlich Isonicotinsäure oder deren Ammonsalz, aber sie konnte leider wegen der geringen Menge nicht genau untersucht werden. Die überwiegende Menge aber bilden Krystallblättchen, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol constant bei 155.5 bis 156° (uncorr.)¹ schmelzen. Schöne, perlmutterglänzende Blättchen werden erhalten, wenn man die Substanz, in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit Benzol versetzt und ruhig der Krystallisation überlässt. Die Analyse ergab Werte, welche mit den aus der Formel $C_5H_4.N.CO.NH_2$ berechneten im Einklange stehen:

0.2159 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0.4635 g Kohlensäure und 0.1006 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4N_2O$
C	58.55	59.01
H	5.17	4.91

Zur Darstellung des γ -Amidopyridins aus dem Amid fehlte es mir an Material, so dass dieselbe unterbleiben musste.

Diese Arbeit war beim Tode meines hochverehrten Lehrers Prof. Weidel bereits vollendet, und die Publication derselben ist nur durch äußere Umstände verzögert worden.

Von der einschlägigen Dissertation von Bertelsmann habe ich erst nach der Vollendung der Arbeit erfahren.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Hofrath v. Lang für seine Liebenswürdigkeit meinen besten Dank ausdrücken zu dürfen.

¹ Bertelsmann gibt beim Amid einen Schmelzpunkt von 117° an. Ich habe mich überzeugt, dass auch mit wässerigem Ammoniak ein Amid entsteht, welches einen Schmelzpunkt von 155° besitzt.

Über die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern.

(I. Mittheilung.)

**Die Leitfähigkeit von Platinmohr, amorphem Kohlenstoff
und Graphit**

von

Franz Streintz.

(Ausgeführt im physikalisch-chemischen Institute der Universität Göttingen.)

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Februar 1900.)

Die Leiter für Elektrizität zerfallen in zwei streng von einander geschiedene Classen: in die metallischen und in die elektrolytischen. Die Art der Elektrizitätsbewegung in den letztgenannten ist erkannt; dagegen herrscht über jene in den Metallen noch völliges Dunkel. Das Verhalten der Leiter zur Temperatur bildet im allgemeinen ein Kennzeichen dafür, ob sie in die erste oder in die zweite der genannten Classen einzureihen sind; auch das Auftreten oder Fehlen von galvanischer Polarisation dient zur Charakterisierung.

Leiter, die gleichzeitig beiden Classen angehören, sind experimentell noch nicht ermittelt worden. Die Möglichkeit ihrer Existenz gibt bereits Clausius¹ zu, bezweifelt aber, ob diese Art von Leitung vom theoretischen Standpunkte wesentlich Neues darbieten würde. Es erscheint aber nicht ausgeschlossen, dass durch das Verhalten derartiger gemischtclassiger Körper Aufschlüsse über die Natur der metallischen

¹ Clausius, Die mech. Behandlung der Elektrizität, Braunschweig, 1879, S. 169.

Leitung wenigstens angebahnt werden. Möglicherweise sind unter den Metalloxyden und -Sulfiden Träger dieser Art zu finden. Von einigen unter ihnen ist nämlich nachgewiesen worden, dass sie metallisch, von anderen, dass sie elektrolytisch leiten; eine dritte Gruppe endlich besteht aus Nichtleitern. Das Verhalten dieser Körper ist übrigens noch wenig erforscht, da die dabei auftretenden experimentellen Schwierigkeiten nicht leicht zu überwinden sind. Verschiedenheiten in der Structur beeinflussen die Ergebnisse in hervorragendem Grade. So liegen, um von Verbindungen vorläufig abzusehen, die für das Element Kohlenstoff in seiner graphitischen Modification gefundenen Zahlen weit auseinander. Neben der Structur ist aber auch der Druck, unter welchem die Zuleitungen gegen den zu untersuchenden Körper pressen, von ganz erheblichem Einflusse.

Endlich spielt auch die Natur des Metalles, aus dem die Zuleitungen bestehen, eine maßgebende Rolle. So fand Schoop,¹ um ein wichtiges Beispiel herauszugreifen, dass Bleisuperoxyd ein schlechter Leiter sei. Die Substanz war durch Bleiplatten mit dem Messinstrumente verbunden. Dolezalek² hat aber beobachtet, dass an der Berührungsfläche des Superoxydes mit der Bleiplatte, die mit dem positiven Pole verbunden war, ein großer Übergangswiderstand auftritt, der sein Entstehen der Bildung von Bleioxyd durch Abgabe von Sauerstoff von Seite des Superoxydes verdankt. Dieser einseitig auftretende Widerstand besitzt, ähnlich wie bei Aluminium in Schwefelsäure, den Charakter einer unipolaren Leitung oder Ventilwirkung. Nach der im folgenden beschriebenen Methode habe ich mich überzeugt, dass Bleisuperoxyd in die Gruppe der gut und auf metallische Art leitenden Körper gehört.

Seit Jahren trug ich mich mit der Absicht, Messungen über das Leitvermögen von Metalloxyden und -Sulfiden anzustellen. Schwierigkeiten mancherlei Art stellten sich der Ausführung des Geplanten entgegen. Ich bin daher meinem verehrten Freunde, Herrn Prof. Nernst, durch dessen liebens-

¹ Schoop, Handbuch der Accumulatoren, 1898, S. 195.

² Dolezalek, einer freundlichen mündlichen Mittheilung zufolge.

würdiges Entgegenkommen mir die Mittel des von ihm geleiteten Institutes zur Verfügung gestellt wurden, zu ganz besonderem Danke verpflichtet, dass ich endlich an die Arbeit gehen konnte.

Methode.

Die zu untersuchenden Körper befinden sich schon von ihrer Darstellung her größtentheils in dem Zustande feiner Pulver. Wo dies nicht der Fall war, wurden sie sorgfältig gemahlen und durch ein feinmaschiges Sieb geschüttelt. Es entstand nun die Aufgabe, die Bestandtheile der Pulver möglichst dicht aneinander zu schließen. Zu diesem Zwecke wurden sie mittels einer Presse in Pastillenform gebracht; zwei Platinelektroden, die federnd an die beiden Grundflächen der Pastille angelegt waren, wurden in die Brücke von Kohlrausch geschaltet. Der Widerstand der Pastillen zeigte sich in hohem Grade abhängig von dem Drucke, mit dem die Elektroden auf-lagen. So sank er, wenn man die Finger auf die Elektroden presste, bis zu 100 Procent und darüber. Die gleiche Erscheinung trat ein, als an Stelle der Pastillen feste Stücke (z. B. von Bleisuperoxyd) untersucht wurden. Es musste deshalb eine andere Anordnung gewählt werden.

Die Grundflächen der Pastillen wurden mit Platinstreifen bedeckt, die mittels vier Schrauben zwischen zwei mit Paraffin durchtränkte Brettchen geklemmt waren. Für eine Pastille aus Braunstein (MnO_2) von 2.96 g Gewicht fand sich zunächst ein Widerstand von 990 Ω ; wurden die Schrauben jedoch fester und fester angezogen, dann sank der Widerstand auf 730 und 700 Ω , und die Pastille zerbarst schließlich, da der Druck durch ungleichförmiges Anziehen der Schrauben sich im Inneren auch ungleichförmig vertheilt hatte.

Auf diese Weise konnte man also einen Aufschluss über das Verhalten zur Leitfähigkeit ebenfalls nicht erwarten.

Allein das Princip, dass die Pulver zu untersuchen seien, während sie unter dem großen Drucke stehen, war gewiss richtig und man daher gezwungen, die Versuchsanordnung dementsprechend einzurichten. Es handelte sich also nur darum, ein Material zu finden, das die Pulver dauernd einschließt und bei guter Isolation auch den nöthigen Wider-

stand gegen Druck besitzt. Nach vergeblichen Versuchen, hiezu Glas, gebrannten Speckstein u. a. zu verwenden, habe ich mich überzeugt, dass Hartgummi den beiden Bedingungen genügt. Massive Kreiscylinder aus diesem Material von $2 \cdot 2 \text{ cm}$ Durchmesser und gleicher Höhe wurden durch zwei Schnitte parallel zur Grundfläche in drei Stücke zerlegt, derart, dass das Mittelstück W genau die Höhe von 1 cm , die Deckstücke X_1 und X_2 je $0 \cdot 6 \text{ cm}$

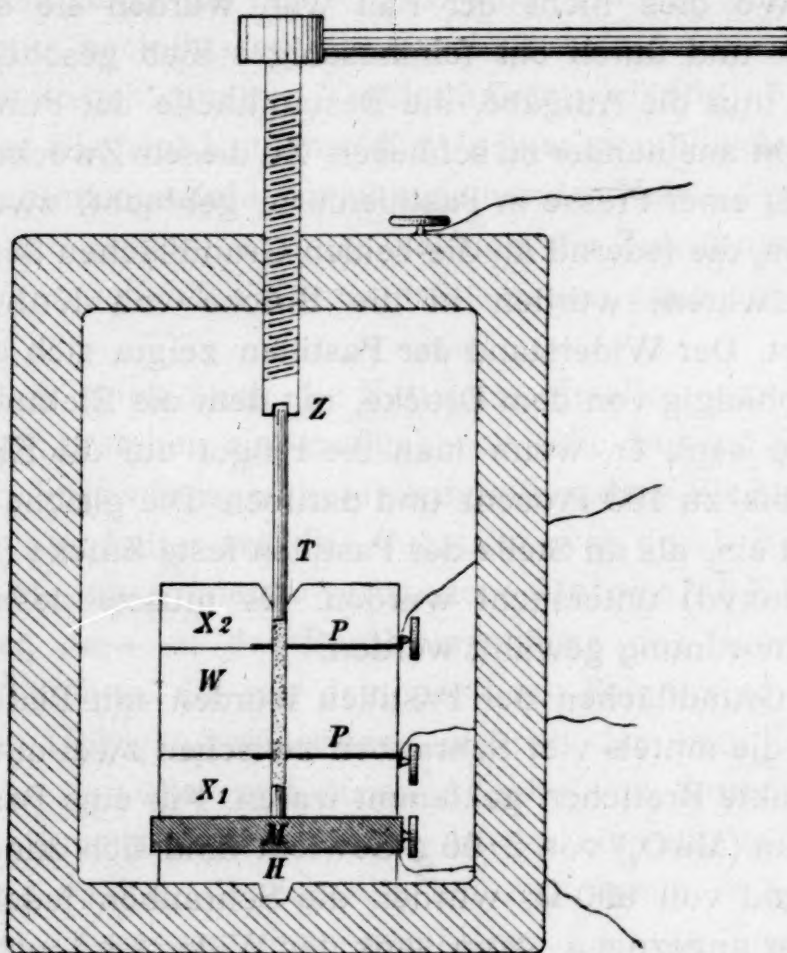


Fig. 1.

erhielten (man vergleiche die Figur). Auf die beiden Grundflächen des Mittelstückes wurden Platinstreifen P, P von je $0 \cdot 3 \text{ cm}$ Breite aufgekittet, die radiale Richtung hatten und mit dem einen Ende über den Rand der Fläche herausragten, mit dem anderen die Umgebung des Mittelpunktes deckten. Mit Hilfe von drei Schrauben von $2 \cdot 2 \text{ cm}$ Höhe, die parallel zur Axe des Cylinders eingesetzt waren, wurden die drei Stücke Hartgummi wieder zu einem einzigen vereint. Mittels eines Bohrers wurde nunmehr durch den Cylinder ein conaxialer, kreisförmiger

Canal von 0·16 *cm* Durchmesser gedreht und damit auch die beiden 1 *cm* voneinander entfernten Platinbleche durchlocht. Die über den Rand hervorragenden Streifen wurden rechtwinkelig umgebogen und mit kleinen Klemmschrauben verbunden. Das obere Ende des Canales erhielt zur bequemen Füllung eine kleine trichterförmige Erweiterung *T*.¹ Der Cylinder wurde auf eine kreisförmige Messingplatte *M* gesetzt, die in ihrer Mitte einen 0·3 *cm* hohen cylindrischen Dorn trug, der aus gehärtetem Stahl, an seinem oberen Ende jedoch aus Platin bestand. Die Messingplatte, die am Rande gleichfalls eine Klemmschraube trug, erhielt an der unteren Seite eine Führung, mit der sie auf einer Hartgummischeibe *H* aufsaß; diese war auf der entgegengesetzten Seite mit einem kurzen konischen Fortsatze versehen.

Als Pressvorrichtung diente eine kleine Handpresse, deren Bestandtheile aus Stahl hergestellt waren. Sie bestand aus zwei etwa 7 *cm* hohen Säulen, die oben und unten mit Querbalken verbunden waren. In die Mitte des oberen Balkens war eine Schraubenmutter eingeschnitten, durch die eine Schraube mit 0·09 *cm* Ganghöhe gieng. Durch den Schraubenkopf war eine Hebelstange gelegt. Am unteren Ende der Schraube befand sich eine kleine Vertiefung *Z*, in die der Presstempel passte. Dieser hatte eine Länge von 2 *cm*, einen Durchmesser des Querschnittes von 0·16 *cm*, bestand aus sorgfältig gehärtetem Stahl und lief an dem einen Ende zur Aufnahme in die Schraube etwas konisch zu, während er an dem anderen ein Platinblech angelöthet trug. An dem oberen Querbalken der Presse war gleichfalls eine kleine Klemmschraube angebracht. Durch Bewickelung mit Isolierband war die Presse vor Berührung mit fremden Leitern geschützt.

Die Füllung mit dem zu untersuchenden Pulver erfolgte in der Art, dass man zunächst eine ganz geringe Menge in den Canal brachte; nun wurde die Schraube angezogen, dann mit dem Drucke wieder etwas nachgelassen, die Schraube wieder neuerdings angezogen und dieses Spiel so lange fortgesetzt, bis der Widerstand nicht mehr zu überwinden war. Als Begleit-

¹ Der Mechaniker des Institutes stellte eine Reihe gleichartiger Cylinder mit großer Sorgfalt her.

erscheinung trat bei einigen Pulvern (Pt , MnO_2 , PbO_2 u. a.) ein knirschendes oder knarrendes Geräusch auf.

Der Hartgummicylinder wurde nunmehr aus der Presse entfernt und der Presstempel mit Hilfe eines Schraubstockes aus dem Cylinder gezogen. Sodann wurde eine zweite geringe Menge in den Canal gebracht und damit in derselben Weise verfahren. Endlich, nachdem das Pulver in acht bis zehn Portionen eingebracht worden war, hatte der Canal bis auf 0.3 bis 0.5 *cm* unter dem Rande die erforderliche Füllung erhalten.

Einige Aufmerksamkeit erforderte die Härtung des Pressstempels, damit er unter dem großen Drucke weder zersprang, noch sich bedeutend verbog. Geringe Verbiegungen waren indes unvermeidlich; wurden sie größer, dann ersetzte man den Stempel durch einen anderen. So konnte endlich mit den Messungen begonnen werden.

Die Widerstände der Pulver liegen weit auseinander. Dementsprechend waren die Messmethoden zu wählen. In allen Fällen jedoch wurde der Strom von Stempel zu Stempel durch den Canal geleitet, der Widerstand hingegen zwischen den in der Mitte angebrachten (parasitischen) Elektroden, deren Abstand, wie bereits bemerkt, den constanten Wert von 1 *cm* betrug, gemessen.

Bei einigen Oxyden, über die in einer nächsten Mittheilung berichtet werden wird, treten große, von Druck und Temperatur abhängige Übergangswiderstände in der Umgebung der Pressstempel auf. Nach den gebräuchlichen Methoden mit dem Differentialgalvanometer und den Brückencombinationen nach Wheatstone und Thomson erhält man über die Größe dieser Übergangswiderstände keinen Aufschluss. Prof. Nernst empfahl, in solchen Fällen die Wheatstone'sche Methode derart einzurichten, dass man auch die an Anode und Kathode auftretenden Widerstände finden könne. Werden diese mit X_1 und X_2 bezeichnet und bedeutet W den Widerstand zwischen den parasitischen Elektroden, dann sind zu ihrer Ermittlung rasch nacheinander drei Messungen erforderlich, die bei den Stellungen 1), 2) und 3) des Brückenzweiges auszuführen waren. Bezeichnen c_1 , c_2 und c_3 die entsprechenden Verhältniszahlen der Längen des Messdrahtes AB , so findet sich:

$$W = R \cdot (c_2 - c_3) \frac{1 + c_1}{(1 + c_2)(1 + c_3)},$$

$$X_1 = R \cdot c_3 \frac{1 + c_1}{1 + c_3},$$

$$X_2 = R \cdot \frac{c_1 - c_2}{1 + c_2}.$$

Dabei lag in J Element oder Inductorium, in T Galvanometer oder Telephon. Bei der praktischen Ausführung verbindet man J , desgleichen die auf der Strecke AK gelegenen Punkte mit Quecksilbernäpfchen und stellt dann die Verbindung zwischen J und je einem der Punkte der Reihe nach durch einen Kupferbügel her.

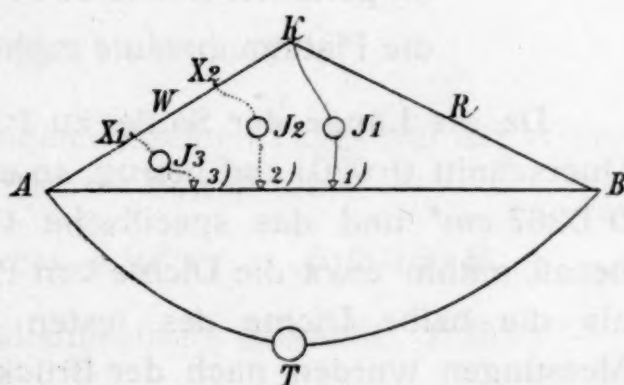


Fig. 2.

Die Methode empfiehlt sich aber nicht nur in Fällen, wo Aufschlüsse über Übergangswiderstände erwünscht sind, sondern sie ersetzt auch dort, wo es sich um die Ermittlung sehr kleiner Widerstände (W) handelt, die Thomson'sche Doppelbrücke, da die Widerstände der Zuleitung nicht in Betracht kommen.

Die Untersuchung über die Leitfähigkeit der Metalloxyde und -Sulfide ist noch nicht abgeschlossen; in der vorliegenden Mittheilung will ich mich darauf beschränken, einige Erfahrungen, die ich über das Verhalten zweier Elemente, Platin und Kohlenstoff, in Pulverform gesammelt habe, zu veröffentlichen. Da das Verhalten von Platin in festem Zustande bekannt ist, so ist eine Grundlage zur Vergleichung der Leitfähigkeiten in festem und in gepresst pulverförmigem Zustande gegeben. Hingegen förderte die Untersuchung des Kohlenstoffes manches neue, vielleicht nicht uninteressante Material zutage.

Um die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur kennen zu lernen, habe ich die Pulver zuerst bei Zimmertemperatur und dann in einer Kältemischung geprüft;

hiezum wurde die Presse in einen Vacuumbecher gesenkt, der feste Kohlensäure in Äther enthielt. Mit Hilfe eines Thermoelementes wurde die Temperatur der Mischung ermittelt. Sie betrug -76 bis -78°C .

1. Das Verhalten von Platinmohr.

Das Pulver war von Heraeus in Hanau bezogen worden. Der Hartgummicylinder wog:

Im leeren Zustande	14·3100 g,
im gefüllten Zustande	14·6198
die Platinmohrsäule mithin ..	0·3098 g.

Da die Länge der Säule zu $1·33\text{ cm}$ gemessen war, ihr Querschnitt $0·0201\text{ cm}^2$ betrug, so ergibt sich das Volumen zu $0·0267\text{ cm}^3$ und das spezifische Gewicht $11·6$.¹ Platinmohr besaß mithin etwa die Dichte von Palladium und etwas mehr als die halbe Dichte des festen Platin ($20·9$ — $21·7$). Die Messungen wurden nach der Brückenmethode in der Anordnung von Prof. Nernst ausgeführt. Als Stromquelle diente ein Accumulator, der zunächst an einen Widerstand von $100\ \Omega$ geschaltet war, als Messinstrument ein Spiegelgalvanometer; der Brückendraht hatte eine Länge von 100 cm und bestand aus Platin mit federndem Schleifcontact aus demselben Materiale. Der Vergleichswiderstand R betrug $0·1\ \Omega$. Der Stromkreis wurde durch einen Taster nur auf Augenblicke geschlossen.

Nachdem der Cylinder die Füllung erhalten hatte, wurde er einen Tag sich selbst überlassen. Am nächsten Tage fand sich:

9 ^h 30 ^m Vormittag, Temp. $+10^{\circ}\text{C}$	0·00476 Ω ,
10 ^h 45 ^m » » »	0·00470

(Die Presse in die Kältemischung gebracht: 11^h 25^m.)

11 ^h 30 ^m Vormittag, Temp. -77°C	0·00437 Ω ,
11 ^h 35 ^m » » »	0·00414
11 ^h 40 ^m » » »	0·00413

¹ Die Zahl dürfte zu groß sein, da durch den Druck des Pulvers eine Volumvergrößerung des Füllkanales eingetreten sein wird.

(Die Presse aus der Kältemischung entfernt: 11^h 40^m.)

0^h 10^m Nachmittag, Temp. +10° C. 0·00472 Ω.

Bei der Temperatur von +10° betrug der Widerstand mithin 0·00471 im Mittel, bei -77° ... 0·00413 Ω.

Unter Berücksichtigung, dass die Länge des gemessenen Widerstandes 1 cm, der Querschnitt 0·0201 cm² betrug, ergibt sich als spezifischer Widerstand $\left(\frac{1 \text{ m}}{1 \text{ mm}^2}\right)$ bei einer Temperatur von $t^\circ \text{ C.}$ folgender Wert in Ohm:

$$w_t = 0\cdot933(1 + 0\cdot0014 t).$$

In den Nachmittagstunden desselben Tages war der Widerstand etwas kleiner geworden. Er betrug um

3^h 15^m Nachmittag bei +10° C. 0·00456 Ω.

(Die Presse in die Kältemischung gebracht: 3^h 25^m.)

3^h 32^m Nachmittag bei -77° C. 0·00399 Ω,

3^h 37^m » » » 0·00399

(Die Presse aus der Kältemischung entfernt: 3^h 40^m.)

4^h 40^m Nachmittag bei +10° C. 0·00464 Ω.

Es ergibt sich also bei 10° die Größe des Widerstandes zu 0·00460 Ω, bei -77° zu 0·00399 Ω.

Daraus folgt für den spezifischen Widerstand in Ohm die Gleichung:

$$w_t = 0\cdot910(1 + 0\cdot0015 t).$$

Nimmt man aus beiden Gleichungen den Mittelwert, so erhält man für Platinmohr von der Dichte 11·6 die Gleichung:

$$w_t = 0\cdot92(1 + 0\cdot00145 t).$$

Festes Platin besitzt einen spezifischen Widerstand von 0·14 bei 0° C. und einen Temperaturcoefficienten, der gegen 0·004 gelegen ist. Der Widerstand des Pulvers ist mithin 6½ mal so groß, während sein Temperaturcoefficient etwas unter dem halben Werte beim festen Elemente gelegen ist.

Die Widerstände in den beiden Zustandsformen sind den Dichten nicht proportional; eher scheinen es die Temperatur-coefficienten zu sein.

Irgendwelche Schlüsse aus dem Verhalten von Platinmohr zu ziehen, wäre verfrüht, bevor nicht eine Reihe von Metallpulvern, so Au, Ag, Cu, Ni in gleicher Weise untersucht worden sind.

2. Das Verhalten von Kohlenstoff.

»Diamant ist ein Nichtleiter, ebenso reine Holzkohle, dagegen leiten die graphitischen Kohlen. Je nach ihrer Herstellung und Structur ist die Leitfähigkeit sehr verschieden.«

Mit diesen Worten leitet G. Wiedemann¹ in seinem Handbuche das Capitel über die Leitfähigkeit der Kohle ein. Sie beweisen, dass unsere Kenntnisse über eine wichtige Eigenschaft dieses Elementes außerordentlich mangelhaft sind. Die Angabe über die reine Holzkohle, die als Vertreterin des Kohlenstoffes in seiner amorphen Modification anzusehen ist, erregt zudem Zweifel, da die Kohle zu den »schwarzen Körpern« gehört. Ich habe mir die Aufgabe gestellt, sowohl den amorphen Kohlenstoff, als den Graphit, und zwar beide Modificationen in Präparaten von möglichster Reinheit zu untersuchen.

Zur Herstellung von amorphem Kohlenstoff bediente ich mich einer Terpentinflamme, deren Ruß in einem großen Becherglase aufgefangen wurde. Der Ruß wurde dann mit Äther übergossen und die Mischung in einer luftdicht geschlossenen Flasche stundenlang kräftig geschüttelt. Wird darauf die Flasche sich selbst überlassen, so sinkt der Ruß zu Boden, während der Äther eine schöne Fluorescenzerscheinung gewährt. Er ist im durchgelassenen Lichte weingelb, im auffallenden moosgrün. Nun wurde der Äther wiederholt sowohl durch frischen Äther, als durch Alkohol ersetzt und die Mischungen geschüttelt und gekocht so lange, bis die den Ruß bedeckende Flüssigkeit vollkommen wasserklar blieb. Dann kam die Kohle in einen Porzellantiegel, durch dessen Deckel ein Thonrohr führte, um

¹ G. Wiedemann; Die Lehre von der Elektrizität, I, S. 524; 1893.

in einem Strom von gereinigtem Wasserstoff etwa eine halbe Stunde lang geglüht zu werden.

Der schließlich erhaltene Körper war von ideal schwarzer Farbe, ohne jede Spur von Glanz und so weich, dass er sich sehr dicht pressen ließ. Er verbrannte im Sauerstoffstrom, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Es wog

der leere Hartgummicylinder 14·1785 g,
 der gefüllte 14·2210
 das Gewicht des amorphen Kohlenstoffes betrug ... 0·0425 g.

Die Länge der Kohlensäule war zu 1·42 *cm* ermittelt worden, der Querschnitt betrug 0·0201 *cm*², ihr Volumen also 0·0283 *cm*³. Aus diesen Größen ergibt sich ein spezifisches Gewicht von 1·50, das jenem der festen Holzkohle gleichkommt.¹

Die Messungen wurden erst aufgenommen, nachdem die Kohle bereits 24 Stunden unter dem Drucke gestanden war. Sie erfolgten nach der beschriebenen Methode mit Wechselstrom und Telephon. Die Minima waren scharf.

Ich theile das Ergebnis der Messungen der Reihenfolge nach mit. *W* bedeutet den Widerstand zwischen den beiden parasitischen Elektroden, *X*₁ jenen zwischen dem unteren, an der Messingscheibe befestigten Stempel und der unteren parasitischen Elektrode, *X*₂ den Widerstand zwischen der oberen parasitischen Elektrode und dem Presstempel. Als Vergleichswiderstand *R* dienten 100 Ω .

Zeit	Temp.	Stellungen der Brücken- wage in <i>cm</i>	Berechnete Werte von <i>c</i>	Widerstände in Ohm
4. Dec. 1899		233	$c_1 = 3\cdot290$	$W = 197\cdot7$
10 ^h	+12°	301	$c_2 = 2\cdot320$	$X_1 = 100\cdot6$
		761·5	$c_3 = 0\cdot313$	$X_2 = 27\cdot1$
		233	$c_1 = 3\cdot290$	$W = 197\cdot6$
10 ^h 30 ^m	+12°	300	$c_2 = 2\cdot330$	$X_1 = 102\cdot5$
		761	$c_3 = 0\cdot314$	$X_2 = 28\cdot8$

Die Presse in die Kältemischung gebracht: 10^h 35^m.

¹ Man vergleiche die Anmerkung auf S. 468.

Zeit	Temp.	Stellungen der Brücken- wage in <i>cm</i>	Berechnete Werte von <i>c</i>	Widerstände in Ohm
11 ^h 05 ^m	—77°	145	$c_1 = 5.900$	$W = 341.5$
		217	$c_2 = 3.610$	$X_1 = 198.5$
		712	$c_3 = 0.404$	$X_2 = 49.6$
11 ^h 20 ^m	—77°	142.5	$c_1 = 6.017$	$W = 346.2$
		216.0	$c_2 = 3.630$	$X_1 = 200.8$
		713.5	$c_3 = 0.401$	$X_2 = 51.5$

Aus der Kältemischung entfernt: 11^h25^m.

0 ^h 20 ^m	+12°	210	$c_1 = 3.762$	$W = 234.5$
		275	$c_2 = 2.636$	$X_1 = 110.7$
		752	$c_3 = 0.303$	$X_2 = 31.0$
3 ^h 15 ^m	+10°	206.5	$c_1 = 3.842$	$W = 236.0$
		271.0	$c_2 = 2.690$	$X_1 = 117.1$
		758.0	$c_3 = 0.319$	$X_2 = 31.2$

In die Kältemischung gebracht: 3^h20^m.

3 ^h 40 ^m	—77°	121	$c_1 = 7.264$	$W = 462.5$
		185.5	$c_2 = 4.391$	$X_1 = 210.6$
		745.0	$c_3 = 0.342$	$X_2 = 53.3$

Aus der Kältemischung entfernt: 3^h43^m.

4 ^h 20 ^m	+10.5°	189	$c_1 = 4.291$	$W = 272.2$
		250	$c_2 = 3.000$	$X_1 = 124.3$
		765	$c_3 = 0.307$	$X_2 = 32.3$
5 ^h	+12°	190.5	$c_1 = 4.247$	$W = 270.1$
		252.0	$c_2 = 2.968$	$X_1 = 122.3$
		766.8	$c_3 = 0.304$	$X_2 = 32.2$

Die Schraube der Presse wurde kräftig angezogen: 5^h01^m.

5 ^h 05 ^m	+12°	205.7	$c_1 = 3.861$	$W = 258.1$
		240.0	$c_2 = 3.167$	$X_1 = 111.3$
		771.0	$c_3 = 0.297$	$X_2 = 16.6$

Der Widerstand der Kohlsäule war im Laufe von sieben Stunden von 198 auf 270 Ω , also um 36 Procent seines Aus-

gangswertes gestiegen. Die Vergrößerung dürfte dadurch hervorgerufen werden, dass das Element bei der niedrigen Temperatur eine dauernde Veränderung in der Lagerung seiner Theilchen erfährt. Man beachte, dass die Änderung des Widerstandes in jenen Perioden, in denen die Temperatur constant blieb, nur geringfügig ist. So blieb der Widerstand der Säule in der ersten halben Stunde vollständig constant; auch in den drei um Mittag gelegenen Stunden und in der Zeit zwischen 4^h 20^m und 5^h betrug die Änderung kaum ein Procent. Dagegen stieg der Widerstand, nachdem die Säule zum erstenmale in die Kältemischung gebracht worden war und wieder Zimmertemperatur angenommen hatte, von 197·6 auf 234·5 Ω , also um ungefähr 19 Procent, und als sie zum zweitenmale mit der Kältemischung in Berührung gestanden hatte, von 236 auf 272·2 Ω , also um rund 12 Procent!

Der spezifische Widerstand $\left(\frac{1\ m}{1\ mm^2}\right)$ der Kohlsäule bei Beginn der Messungen ergibt sich zu ungefähr 40.000 Ω , das Leitungsvermögen von $250 \cdot 10^{-7}$ kommt einer 6·5procentigen Schwefelsäure gleich. Die Widerstandsänderung mit der Temperatur ist überraschend groß.

Beim ersten Versuche stieg der Widerstand in der Kältemischung um 75 Procent seines Ausgangswertes, beim zweiten sogar um 96 Procent! Es ergibt sich mithin auf 1° C. Temperaturerhöhung eine Widerstandsabnahme von ungefähr 1 Procent.

Der amorphe Kohlenstoff steht also nicht nur in Hinsicht auf den Sinn, sondern auch auf die Größe des Temperaturcoefficienten den elektrolytischen Leitern weit näher, als den metallischen. Freilich erscheint es einigermaßen gewagt, hier von einem Temperaturcoefficienten überhaupt zu sprechen. Wahrscheinlich ist der Widerstand keine einfache Function der Temperatur, so dass Coefficienten, die mit höheren Potenzen der Temperatur verbunden sind, ins Gewicht fallen.

Da die Vermuthung nahe lag, dass der Druck auf die Kohlsäule in der Kältemischung abgenommen habe und später nicht mehr auf seinen anfänglichen Wert zurückgekehrt sei, wurde zum Schlusse der besprochenen Beobachtungen die

Schraube der Presse angezogen. In der That konnte sie um etwas über eine Ganghöhe nach abwärts bewegt werden, während vor Beginn der Messungen bereits das Äußerste im Pressen des Pulvers geleistet worden war. Die Veränderung, die durch das Nachpressen erzielt wurde, ist am Schlusse der Tabelle angegeben; der Widerstand W erfuhr eine Abnahme von nur 3 Procent; dagegen sank der Wert von X_2 von 32·2 auf 16·6 Ω . Die Erklärung dafür ist einfach. Der Druck verbreitet sich nicht gleichmäßig auf alle Schichten der Säule, sondern ist in den Schichten die dem Presstempel am nächsten liegen, am größten. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass daneben auch eine Verminderung des Übergangswiderstandes zwischen dem Platin des Stempels und der anliegenden Kohlenstoffschicht eingetreten ist. Die größere Veränderung, die auch X_1 erfahren hat, eine Verminderung um 12 Procent, spricht auch für die letztere Annahme.

Am 5. und 6. December 1899 wurden die Messungen fortgesetzt, da zu erwarten war, dass endlich ein stationärer Zustand eintreten werde. Eine Änderung der Zimmertemperatur um 5° lieferte zunächst folgendes Ergebnis:

Zeit	Temp.	Stellungen der Brücken- walze	Berechnete Werte von c	Widerstände in Ohm
5. Dec., 10 ^h	+11°	204·5	$c_1 = 3·890$	$W = 261·7$
		242·5	$c_2 = 3·124$	$X_1 = 108·8$
		777·5	$c_3 = 0·286$	$X_2 = 18·5$
12 ^h	+16°	210	$c_1 = 3·762$	$W = 253·0$
		248	$c_2 = 3·032$	$X_1 = 105·0$
		788	$c_3 = 0·283$	$X_2 = 18·1$
3 ^h 30 ^m	+11°	204·5	$c_1 = 3·890$	$W = 260·5$
		242·7	$c_2 = 3·124$	$X_1 = 110·0$
		775·0	$c_3 = 0·290$	$X_2 = 18·5$

Die Änderung von W betrug innerhalb dieses geringen Temperaturintervalles 0·7 Procent für eine Temperaturänderung von 1° C.

Nun wurden die Versuche in der Kältemischung fortgesetzt. Es ergab sich:

Zeit	Temp.	Stellungen der Brücken- wage	Werte von c	Widerstände in Ohm
Die Presse stand in der Kältemischung seit 4 ^h .				
5. Dec., 4 ^h 25 ^m	—77°	126·5	$c_1 = 6·905$	$W = 463·6$
		165·0	$c_2 = 5·060$	$X_1 = 196·5$
		751·2	$c_3 = 0·331$	$X_2 = 30·4$
4 ^h 45 ^m	—77°	125·7	$c_1 = 6·955$	$W = 465·7$
		166·5	$c_2 = 5·006$	$X_1 = 197·3$
		752	$c_3 = 0·330$	$X_2 = 32·3$

Aus der Kältemischung entfernt: 4^h50^m.

5 ^h 30 ^m	+12°	199·5	$c_1 = 4·001$	$W = 264·9$
		236·0	$c_2 = 3·241$	$X_1 = 117·1$
		765·5	$c_3 = 0·306$	$X_2 = 17·9$
6. Dec., 9 ^h 50 ^m	+10°	198·8	$c_1 = 4·030$	$W = 268·6$
		237·0	$c_2 = 3·220$	$X_1 = 115·1$
		771·0	$c_3 = 0·297$	$X_2 = 19·2$

In die Kältemischung gebracht: 10^h10^m.

10 ^h 30 ^m	—77°	121·7	$c_1 = 7·235$	$W = 489·0$
		162·5	$c_2 = 5·154$	$X_1 = 200·5$
		756·0	$c_3 = 0·322$	$X_2 = 33·0$

Aus der Kältemischung gebracht: 10^h40^m.

11 ^h 30 ^m	+10°	195·0	$c_1 = 4·128$	$W = 274·3$
		233·0	$c_2 = 3·291$	$X_1 = 118·9$
		768·5	$c_3 = 0·302$	$X_2 = 19·5$

Die zeitlichen Änderungen, die der Widerstand der Kohlen-
säule an den beiden letzten Versuchstagen erfuhr, sind, wie
erwartet wurde, gering im Vergleiche zur Änderung am ersten
Tage. Sie betragen nur mehr 4 Procent. Es hat sich also in der
That ein stationärer Zustand in der Lagerung der Kohlenstoff-
theilchen hergestellt, der durch vorübergehende Temperatur-
änderungen nicht mehr dauernd beeinflusst wird.

Die Veränderung des Widerstandes mit der Temperatur hingegen hält sich auf derselben Höhe und beträgt wieder fast 1 Procent für 1° C.

Ich beabsichtige, das Verhalten des amorphen Kohlenstoffes gelegentlich noch eingehender zu verfolgen. Vielleicht ist es möglich, die Function der Temperatur zu ermitteln, wenn man das Element sowohl bei sehr niederen Temperaturen (in flüssiger Luft), als auch bei solchen, die hunderte Grade oberhalb des Nullpunktes gelegen sind, untersucht. Freilich muss hiezu erst ein Isolator gefunden werden, der den Hartgummi zu ersetzen imstande ist.

Graphit wurde von der chemischen Fabrik E. de Haën in List vor Hannover in der Form des bekannten grauen, im reflectierten Lichte metallisch glänzenden Pulvers als chemisch rein bezogen. Unter der Presse verhält er sich noch viel nachgiebiger, als der amorphe Kohlenstoff. Wird aber eine gewisse Grenze des Druckes überschritten, dann zertrümmert er den Hartgummicylinder. Das ist leider öfter vorgekommen, bis ich beobachtete, dass das Pulver, sobald der Druck eine gewisse Größe erreicht hatte, den Presstempel entlang aus dem Cylinder emporkroch. Ist diese Erscheinung eingetreten, dann darf nicht weiter gepresst werden.

Der leere Hartgummicylinder wog	14·2670 g,
der gefüllte	14·3775
<hr/>	
das Gewicht des Graphitpulvers betrug somit.....	0·1105 g.

Zur Ermittlung des Volumens wurde nach beendeten Versuchen der Kanal des Mittelstückes *M* entleert und dann mit Quecksilber ausgewogen. Aus dem Gewichte des Quecksilbers von 0·373 g ergibt sich das Volumen zu $0·0273 \text{ cm}^3$ für die Längeneinheit, mithin für die Länge der Graphitsäule von 1·32 cm ein solches von $0·0360 \text{ cm}^3$. Das specifische Gewicht betrug demnach 3·0. Diese Zahl ist erstaunlich groß. Im Winkelmann'schen Handbuche¹ sind für Graphit die Zahlen 2·17 bis 2·33 angegeben. Muraoka² fand das specifische Gewicht von

¹ Winkelmann, Handbuch der Physik, I, S. 155; 1891.

² Muraoka, Wied. Ann., 13, S. 311; 1881.

festem sibirischen Graphit, dessen Procentgehalt an Kohlenstoff 98 betrug, zu 1·8.

Zu den Widerstandsmessungen bediente ich mich derselben Anordnung wie bei Untersuchung von Platinmohr. Vergleichswiderstand $R = 0\cdot2 \Omega$. Gleich nach der Zusammenstellung fand sich für W der Wert $0\cdot0532 \Omega$. Nach 3 Stunden erhielt man $0\cdot0824 \Omega$. Der Druck schien nachgelassen zu haben. In der That ließen sich mehrere Umdrehungen der Schraube vornehmen, bis das Pulver wieder in die Höhe stieg. Unmittelbar nach der Druckvermehrung war $W = 0\cdot0812 \Omega$, die Veränderung des Widerstandes also eine geringfügige. Nun begann aber der Widerstand fort und fort zu sinken, um 45 Minuten nach erfolgter Druckvergrößerung einen Minimalwert von $0\cdot0520 \Omega$ zu erreichen. Aus dieser letzten Zahl ergibt sich der specifische Widerstand des Graphitpulvers zu

$$14\cdot20 \Omega.$$

Die specifischen Widerstände des Kohlenstoffes in den beiden leitenden Modificationen verhalten sich mithin wie 1:3000.

Muraoka (a. a. O.) fand für den specifischen Widerstand des festen Graphits den Wert $12\cdot20$.

Am nächsten Tage (9. December) war der Widerstand der Graphitsäule bei 10°C. auf $0\cdot0920 \Omega$ gestiegen. In der Kältemischung vergrößerte er sich auf $0\cdot0994$ und nahm bei der nachfolgenden Erwärmung stetig ab, und zwar auch dann noch, als die Zimmertemperatur längst erreicht war. Eine Stunde nach Entfernung der Presse aus dem Vacuumbecher erhielt man bei $0\cdot0498 \Omega$ eine Ruhelage.

Es haben also sowohl Druck-, als auch Temperaturänderungen Erscheinungen im Gefolge, die man als Nachwirkungen zu bezeichnen hat.

Am 11. December schwankte der Widerstand zwischen den engen Grenzen von $0\cdot0982$ und $0\cdot0990 \Omega$ bei Zimmertemperatur. Es erschien zweckwidrig, wieder die Schraube anzuziehen und damit den Widerstand vorübergehend herabzusetzen. Wünschenswert war vielmehr die Erreichung eines stationären Zustandes.

Am 12. December fand sich gleichfalls ein Wert von 0.0990Ω ; es wurde ein neuerlicher Versuch, den Temperaturcoefficienten zu ermitteln, angestellt. Im Vacuumbecher erhielt man 0.1081Ω und eine halbe Stunde nach Entfernung der Presse daraus 0.0984Ω . Dieser Wert hielt sich längere Zeit constant, nahm aber später weiter ab. Legt man die drei zuletzt genannten Zahlen der Berechnung vom specifischen Widerstande und Temperaturcoefficienten zugrunde, so erhält man in Ohm:

$$w_t = 20.04[1 - 0.0011t].$$

Einige Tage später wurde die Untersuchung des Graphits fortgesetzt.

Das Ergebnis war:

Zeit	Stellungen des Contact- drahtes	Werte von c	Widerstände in Ohm	Temp.
15. Dec., 11 ^h 45 ^m	474	$c_1 = 0.901$	$W = 0.1076$	+10°
	452	$c_2 = 0.824$	$X_1 = 0.066$	
	168	$c_3 = 0.203$	$X_2 = 0.008$	
12 ^h 14 ^m	474	$c_1 = 0.901$	$W = 0.1076$	+10°
	452	$c_2 = 0.824$	$X_1 = 0.066$	
	168	$c_3 = 0.203$	$X_2 = 0.008$	

Die Presse stand seit 0^h15^m in der Kältemischung.

0 ^h 25 ^m	494	$c_1 = 0.977$	$W = 0.1200$	-77°
	472	$c_2 = 0.894$	$X_1 = 0.067$	
	168	$c_3 = 0.203$	$X_2 = 0.009$	

Die Presse war um 0^h30^m aus der Kältemischung entfernt worden.

0 ^h 50 ^m	478	$c_1 = 0.916$	$W = 0.1094$	+10°
	455	$c_2 = 0.836$	$X_1 = 0.065$	
	170	$c_3 = 0.205$	$X_2 = 0.009$	
1 ^h 03 ^m	477	$c_1 = 0.912$	$W = 0.1086$	+10°
	454	$c_2 = 0.832$	$X_1 = 0.065$	
	170	$c_3 = 0.205$	$X_2 = 0.009$	

Zeit	Stellungen des Contact- drahtes	Werte von c	Widerstände in Ohm	Temp.
	475	$c_1 = 0.905$	$W = 0.1076$	
5 ^h 45 ^m	452	$c_2 = 0.824$	$X_1 = 0.065$	10°
	169	$c_3 = 0.204$	$X_2 = 0.009$	

Der erwartete stationäre Zustand war also erreicht. Für w_t ergibt sich die Gleichung:

$$w_t = 21.9(1 - 0.0013 t).$$

Muraoka hat für festen Graphit innerhalb der Temperaturgrenzen von 26 und 302° C. die Gleichung

$$w_t = 12.20(1 - 0.000739 t + 0.000000273 t^2)$$

ermittelt.¹ Beim Vergleiche mit meinen Beobachtungen kommt der mit dem Quadrate der Temperatur verbundene Coefficient nicht in Betracht.

Während also für Platinmohr der Temperaturcoefficient ungefähr halb so groß ist wie bei dem festen Elemente, ist hier das Umgekehrte der Fall. Ich mache aber aufmerksam, dass auch das Verhältnis der Dichten zwischen dem pulverförmigen und festen Elemente sich umgekehrt hat.

Vergleicht man die für Graphit gefundenen Ergebnisse mit jenen für amorphen Kohlenstoff, so sieht man, dass ersterer sowohl in Bezug auf den Widerstand, als auch auf den Temperaturcoefficienten den metallischen Leitern weit näher steht.

In seiner bekannten Untersuchung über die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Kohle von der Temperatur vergleicht Werner v. Siemens² das Verhalten der Gaskohle

¹ Muraoka, a. a. O. — Differentiiert man w_t nach der Temperatur und setzt den erhaltenen Ausdruck gleich Null, dann erhält man $t = 1350^\circ \text{C}$. Unter der Voraussetzung, dass die Muraoka'sche Gleichung außerhalb der beobachteten Grenzen Geltung habe, bezeichnet t jene Temperatur, über die hinaus das Leitungsvermögen des Graphits abnimmt.

² W. Siemens, Wied. Ann., 10, S. 572; 1880.

mit dem von Selen und kommt zur Annahme, dass die Kohle bei höherer Temperatur deshalb besser leite, weil sie eine latente Wärme enthalte. Im Lichtbogen werde die latente Wärme frei, so dass der Kohlenstoff durch den elektrischen Strom in metallischer Form fortgeführt werde. Die Gaskohle sei dementsprechend eine latente Wärme enthaltende allotrope Modification eines hypothetischen metallischen Kohlenstoffes.

Diese Annahme findet durch die vorliegende Arbeit eine Bestätigung. Nach ihr muss nämlich der amorphe Kohlenstoff jene allotrope Modification sein, der die größere latente Wärme besitzt.

Nun maßen Berthelot und Petit¹ mittels der calorimetrischen Bombe die Verbrennungswärme des Kohlenstoffes in den drei bekannten Modificationen und fanden für amorphen Kohlenstoff 97·7 und für Graphit 94·8 Cal. Demnach würden also beim Übergange von amorphem Kohlenstoff in Graphit 2·9 Cal. entwickelt werden.

Einer weiteren Prüfung könnte die Anschauung von Siemens durch eine Untersuchung der specifischen Wärmen unterworfen werden; ist sie richtig, dann müsste Graphit eine geringere Abweichung vom Dulong-Petit'schen Gesetze zeigen, als amorpher Kohlenstoff bei einer und derselben niedrigen Temperatur.

Zum Schlusse soll noch kurz eines Versuches Erwähnung geschehen, der mit einer Lichtkohle ausgeführt wurde. Das specifische Gewicht des Kohlenpulvers betrug 1·80. Muraoka fand für verschiedene Sorten von künstlicher Kohle, die für elektrisches Licht bestimmt waren, 1·55 bis 2·37. Der Widerstand der Kohlensäule schwankte bei Zimmertemperatur zwischen 0·311 und 0·320, woraus sich die entsprechenden specifischen Widerstände zu 62·5 und 64·3 Ω ergeben. Für die festen Kohlen gibt Muraoka Werte an, die zwischen 39·1 und 55·1 gelegen sind. Die Veränderlichkeit des Widerstandes mit der Temperatur war innerhalb des Intervalles von ungefähr 90° C. so gering, dass ich nicht in der Lage bin, sie ziffer-

¹ Berthelot und Petit, Compt. rendus, 108, p. 1144; 1889.

mäßig auszudrücken. Doch hatte der Widerstand stets die Tendenz, in der Kältemischung abzunehmen. Da ich Verdacht schöpfte, dass die Kohle durch fremde Beimischung verunreinigt sei, prüfte ich nach beendeten Messungen das Pulver mit Rhodankalium auf Eisen und fand, dass es mehr als bloß Spuren davon enthielt. Immerhin geht aus dem Versuche hervor, dass die untersuchte Lichtkohle in ihrem Verhalten zur Stromleitung dem Graphit ungleich näher steht als dem amorphen Kohlenstoff.

Über Amidoderivate des Methylphloroglucins

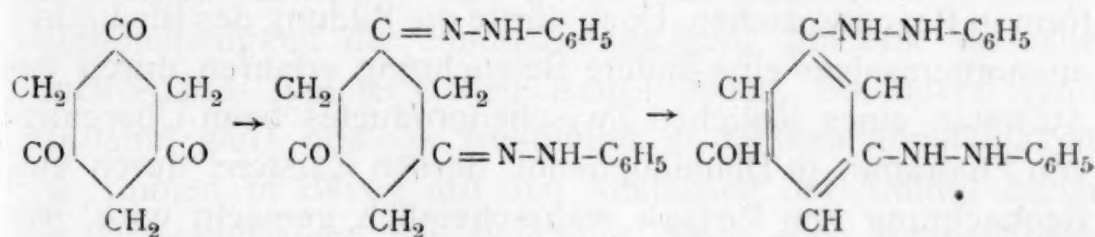
von

Arthur Friedl.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1900.)

Die Arbeiten von Hlasiwetz¹ und Pollak² über das Phloramin hatten das Resultat ergeben, dass Ammoniak und Äthylamin mit großer Leichtigkeit auf das Phloroglucin einwirken. Die Umsetzung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur in nahezu quantitativer Weise, eine Thatsache, die überraschen muss, wenn man bedenkt, dass Phenol mit Chlorzink- oder Chlorcalciumammoniak behandelt, erst bei 300° Anilin liefert, und dass selbst die Bildung von Metaamidophenol aus Resorcin bei Einwirkung von Ammoniak und Chlorammonium nach Ikuta³ erst bei 200° vor sich geht. Dieses exceptionelle Verhalten des Phloroglucins schrieb Pollak der Ketonfunction dieser Verbindung zu und verglich speciell die Einwirkung von Äthylamin mit der des Phenylhydrazins, bei welcher Baeyer⁴ Disphenylhydrazophenol erhielt und intermediäre Bildung eines Disphenylhydrazons annahm.



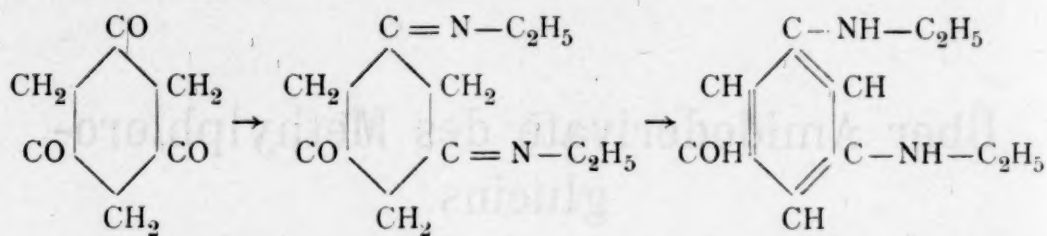
¹ Hlasiwetz, Ann., 119, 202.

² J. Pollak, Monatsh., 14, 401.

³ Ikuta, Ber., 26, R. 378.

⁴ A. Baeyer und Kochendoerfer, Ber., 22, 2189.

Ganz analog konnte der Reaktionsverlauf zwischen Phloroglucin und Äthylamin gedacht werden.



Von einschlägigen Studien bei den homologen Phloroglucinen war eine Erweiterung unserer Kenntnisse in Bezug auf diese Reaction zu erwarten. Ich unterzog daher das Methylphloroglucin der Einwirkung von Ammoniak und Äthylamin und erhielt Amidophenole, die ausgesprochene Analogie zeigten mit dem Phloramin und Bisäthylaminophenol. Ein entscheidendes Moment in der Discussion der Frage nach dem Wesen der Reaction ließ sich von dem Studium der Einwirkung des Diäthylamins auf das Methylphloroglucin erhoffen. Hierbei könnte unmöglich ein Substitutionsproduct entstehen, wenn das Methylphloroglucin als Keton in die Reaction eintritt. Bei Ausführung des Versuches erhielt ich zwar kein rein negatives Resultat, indem eine Umsetzung stattfand, sie erreichte aber — wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur — mit der Bildung eines Bisdiäthylammoniumsalzes ihr Ende.

Der Umstand, dass Diäthylamin nicht substituierend eingzugreifen vermag, scheint wohl, für sich betrachtet, die Annahme zu bestätigen, dass bei der Bildung von Amidophenolen Methylphloroglucin in der secundären Form fungiert. Nach dieser Auffassung würde Diäthylamin, da es mit der Carbonylgruppe sich nicht umzusetzen vermag, die pseudomere Enolform in Reaction ziehen. Doch dürfte die Bildung des Bisdiäthylammoniumsalzes eine andere Beleuchtung erfahren durch das Auftreten eines löslichen Zwischenproductes beim Übergange von Phloramin in Diamidophenol, dessen Existenz durch eine Beobachtung von Pollak wahrscheinlich gemacht wird. Aus einer Lösung von Phloroglucin in wässrigem Ammoniak wird primär Phloramin abgeschieden, das sich wieder löst, worauf Diamidophenol auskrystallisiert.¹ Die Schwerlöslichkeit der

¹ J. Pollak, Monatshefte für Chemie, 14, 419.

beiden Amidophenole macht deren Identität mit dem löslichen Übergangsstadium unwahrscheinlich. Ein Blick auf die Tatsache, dass unter gleichen Reaktionsbedingungen bei meinen Versuchen mit Diäthylamin ein Ammoniumsalz entsteht, lässt nun den Gedanken aufkommen, dass in dem Bisdiäthylammoniumsalz des Methylphloroglucins jenes Übergangsstadium fixiert ist, dessen Vorhandensein die Bildung eines leicht löslichen Zwischenproductes beim Übergange von Phloramin in Diamidophenol andeutet. Die Annahme, dass die Bildung von Ammoniumsalzen die Reaction einleitet, macht auch das stufenweise Absetzen der Reaction mit Ammoniak besser verständlich. Aus dem Phloroglucin entstünde dann primär ein Monoammoniumsalz, welches in das Phloramin übergeht. Das Phloramin wäre wieder imstande, Ammoniak anzulagern, um Diamidophenol zu liefern. Auf die Reaction mit Äthylamin ist dann die Annahme intermediärer Salzbildung umso leichter anwendbar, als in dem Entstehen eines gleich zweifach substituierten Productes eine gewisse Analogie sich bemerkbar macht mit der Bildung des Bisdiäthylammoniumsalzes. Daraus ergibt sich, dass auch die Enolform der Phloroglucine zur Deutung der Reaction mit Ammoniak und Äthylamin herangezogen werden kann.

In diesem Falle würde das Verhalten von Phenol, Resorcin und Phloroglucin Ammoniak gegenüber nur als graduell verschieden betrachtet werden müssen, während man durch die Annahme, dass bei dem Phloroglucin Carbonylgruppen mit Ammoniak reagieren, eine principielle Scheidewand zieht zwischen der Phloraminbildung und dem Entstehen von Anilin aus Phenol. Man kann nun in der diesbezüglichen größeren Reactionsfähigkeit der Phloroglucine ganz gut eine einfache Function des symmetrischen Baues sehen, besonders wenn man eine ganz analoge Abstufung in der Reactionsfähigkeit von Aminen in Bezug auf den Austausch der Amido- durch die Hydroxylgruppe berücksichtigt. Nach einer Beobachtung von J. Meyer¹ sind Amine mit unsymmetrischer Substituentenstellung nur schwer hydrolysierbar, während, wie es jetzt bekannt

¹ J. Meyer, Ber., 30, 2568.

ist, diese Umsetzung bei symmetrischer Constitution äußerst leicht schon beim Kochen mit Wasser erfolgt.

Die Hydrolysierbarkeit symmetrischer Amidophenole wirkt der Phloraminbildung entgegen. Da man mit Ammoniak und Äthylamin zugleich Wasser in Reaction setzt, durch die Aminbildung Ammoniak gebunden, Wasser frei und die Lösung stufenweise verdünnter wird, so erlahmt die Aminbildung allmählich infolge hydrolytischer Gegenwirkung des Wassers und erreicht mit der Bildung eines Diamidophenols aus Phloroglucin zum Beispiel ihre Grenze.

Zur Erklärung dieser Thatsache kann man aber auch die Ammoniumsalze, die hypothetischen sowohl wie das Bisdiäthylammoniumsalz von einer Ketohydrophenolform der Phloroglucine derivieren lassen, eine Annahme, die man nicht ganz von sich weisen darf. Man muss bedenken, dass Hantzsch,¹ um das abnorm starke Wachsthum der Affinitätsconstanten des Resorcins mit der Temperatur zu erklären, die Vermuthung ausspricht, dass selbst das Resorcin schon bei 25 bis 40° nicht nur als Dioxybenzol, sondern auch als Ketohydrophenol in Lösung vorhanden ist. Diese Annahme wird man auf das eminent desmotrope Phloroglucin ausdehnen dürfen, und mit umso größerer Berechtigung, als die Alkylierungen von Herzig und Zeisel² und von Reisch³ es erwiesen haben, dass die Phloroglucine in einer Lösung von alkoholischem Kali zum größten Theile als Ketohydrophenole gegen Jodalkyl in Reaction treten. Es entstehen neben wenig hexa-, viel penta- und tetraalkylierte Producte, die von einer bisecundären Phloroglucinformel derivieren. Es ist nicht ausgeschlossen, dass auch bei Gegenwart von wässerigem oder alkoholischem Ammoniak bei Phloroglucinen die Tendenz vorhanden ist, Ketohydrophenolform anzunehmen. Diese Constitution würde den Körpern aciden Charakter geben, der die Bildung des Bisdiäthylammoniumsalzes gut erklären und fast voraussetzen würde, dass die Amidophenole aus primär gebildeten Ammoniumsalzen

¹ Hantzsch, Ber., 32, 3070.

² Herzig und Zeisel, Monatshefte für Chemie, 9, 217, 882; 10, 735; 14, 376.

³ Reisch, Monatshefte für Chemie, 20, 488.

entstehen. Schließlich erführe auch die gradweise Differenz in der Leichtigkeit, mit welcher sich Phenol, Resorcin und Phloroglucin mit Ammoniak umsetzen, eine entsprechende Deutung. Man könnte das diesbezügliche Verhalten der Körper dann an dem Grade messen, in welchem sie die Erscheinung der Desmotropie zeigen. Die Gewissheit über das Vorhandensein und die Constitution der hypothetischen Zwischenproducte ließe sich freilich erst durch die Untersuchung von Ammoniumsalzen der Phloroglucine erbringen. Indes sei wenigstens die Vermuthung erlaubt, dass die Phloroglucine mit wässrigem Ammoniak oder Äthylamin nicht in der vollkommen secundären Configuration, sondern entweder in der tertiären oder in der Ketohydrophenolform in Reaction treten, dass die Bildung von Ammoniumsalzen die Umsetzung einleitet, als deren Endproducte die Amine auftreten, so dass eine entfernte Analogie vorläge zwischen der Phloraminbildung und dem Entstehen von Säureamiden aus Säureammonsalzen.

Experimenteller Theil.

Methylphloramin.

Da nach den von Pollak bei der Phloramindarstellung gemachten Erfahrungen vorauszusehen war, dass auch die Homologen sich als luftempfindlich erweisen werden, so war ich bestrebt, sowohl bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Methylphloroglucin, als auch bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches die Luft auszuschließen. Aus diesem Grunde wurde die Umsetzung in einem Einschmelzrohre mit beiderseitigen Capillaren vorgenommen, welches mit 5 g Methylphloroglucin und 20 cm^3 einer bei 0° gesättigten Ammoniaklösung — in einer Eprouvete eingeschmolzen — beschickt war. Durch einen Wasserstoffstrom wurde die Luft aus dem Rohre verdrängt, dann das Rohr geschlossen, die Eprouvete zerbrochen und durch kräftiges Schütteln Lösung herbeigeführt, wobei mäßige Wärmeentwicklung stattfand. Die Flüssigkeit zeigte gelbbraune Farbe und begann nach mehrstündigem Stehen in der Kälte Krystalle auszuscheiden, die in Form von scharf ausgebildeten Rhomboedern oder prismatischen Nadeln auftraten. Nach

zwanzigstündiger Reaktionsdauer konnte die Umsetzung für beendet gelten, da die Ausscheidung nicht mehr sichtlich zunahm. Nun ließ ich die über den Krystallen stehende Lösung in eine Glocke fließen, und zwar durch Vermittelung eines Hahntrichters, in den das Rohr durch die Bohrung eines Kautschukpfropfens, der den Trichter abschloss, hineinragte. Die Glocke war evacuirt und blieb während des Einfließens mit der in Gang befindlichen Pumpe verbunden. Unter lebhaftem Aufkochen entwich das überschüssige Ammoniak, und die wässrige Lösung hinterließ nach raschem Abdunsten Krystallblätter, gemengt mit einer luftempfindlichen klebrigen Masse, die, in Wasser leicht löslich, sich durch Waschen des Rückstandes am Saugfilter entfernen ließ. Die Krystallblätter, sowie die im Rohre hinterbliebene prismatische Ausscheidung werden schon beim Evacuieren opak und färben sich, an die Luft gebracht, ungemein rasch dunkel. Beim Erhitzen in Lösungsmitteln scheint auch eine geringe Zersetzung einzutreten, wenigstens deutet die Entwicklung alkalisch reagierender Dämpfe darauf hin. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag bei 146° . Beim Umkrystallisieren aus Essigäther wurde der Körper in rosettenförmig angeordneten Blättchen von gelblicher Farbe erhalten, die einen Schmelzpunkt von 149 bis 150° besaßen und sich bei der Analyse als reines Methylphloramin erwiesen.

0.2029 g Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 17.5 cm^3 Stickstoff bei 751.5 mm und 19° C .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2$
N	9.79	10.07

Auch mit alkoholischem Ammoniak gibt Monomethylphloroglucin dasselbe Reactionsproduct. Das Methylphloramin tritt in diesem Falle erst nach dreimal vierundzwanzig Stunden auf in Form einer Krystallmasse, die aus lichten feinen Blättchen besteht und sich selbst bei monatelanger Berührung mit alkoholischem Ammoniak nicht weiter verändert. Die längere

Dauer der Reaction ist offenbar durch den geringeren Gehalt der alkoholischen Lösung an Ammoniak bedingt (0.1 g Ammoniak im Cubikcentimeter alkoholischen Ammoniaks gegen 0.26 bis 0.3 g im Cubikcentimeter einer wässerigen Lösung).

Das Methylphloramin stimmt mit dem Anfangsgliede der homologen Reihe nicht nur in Bezug auf die Bildungsweise überein, sondern auch, was die Fähigkeit betrifft, ein Chlorhydrat und ein Triacetylproduct zu liefern. Die Analogie erstreckt sich sogar bis auf die Löslichkeitsverhältnisse dieser Derivate.

Das salzsaure Salz kann durch Auflösen von Methylphloramin in verdünnter Salzsäure erhalten werden, wobei man zweckmäßig so verfährt, dass man die Base frisch darstellt und, ohne sie an die Luft zu bringen, mit Salzsäure behandelt. Dies gelingt, wenn man das Methylphloramin in einem Fractionierkolben bei Luftausschluss darstellt und nach beendeter Reaction das nicht umgesetzte wässerige Ammoniak unter vermindertem Drucke abdestilliert. Zum Rückstande wird durch einen Tropftrichter verdünnte Salzsäure (1:1) hinzugefügt und die salzsaure Lösung durch abermalige Destillation im Vacuum eingengt. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich dann beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum das Chlorhydrat in Krusten aus. Der Körper ist in Wasser und Alkohol leicht, in verdünnter Salzsäure (1:1) schwer löslich, verfärbt sich in Lösung beim Erhitzen oder Stehen an der Luft, kann aber unter Zusatz von Thierkohle aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden. Beim Erkalten der heißgesättigten Lösung krystallisiert das Salz oft in Drusen von prächtigen langen Prismen von lichtgelber Farbe, die Herr Hofrath v. Lang so liebenswürdig war, einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Die Krystalle, lange honiggelbe Nadeln, gehören in das monokline System. Vorherrschend ist das Prisma (110), dessen Seitenkanten durch die schmalen Flächen (100) und (010) gerade abgestumpft sind. Die Prismen sind geschlossen durch die Endflächen (001) und die ganz untergeordnet auftretenden Flächen (101) und ($\bar{1}11$). Die Elemente sind:

$$a:b:c = 0.9229:1:0.8815$$

$$ac = 111^{\circ} 58'.$$

Besonders charakteristisch ist für das salzsaure Methylphloramin der scharfe Schmelz- und Zersetzungspunkt von 202° . Es krystallisiert aus verdünnter Salzsäure mit einem Molecüle Krystallwasser. Wie Analysen zeigten, ist dieses Molecül Wasser in der im Vacuum getrockneten Substanz noch vorhanden. Dieselben ergaben Werte, die mit den aus der Formel $C_7H_9NO_2 \cdot HCl + H_2O$ gerechneten übereinstimmen.

- I. 0.2379 g Substanz lieferten 0.3774 g Kohlensäure und 0.1350 g Wasser.
- II. 0.2187 g Substanz gaben 0.1655 g Chlorsilber.
- III. 0.1960 g Substanz gaben 0.1470 g Chlorsilber.
- IV. 0.2011 g Substanz lieferten 13 cm^3 Stickstoff bei 744 mm und 12° C .

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_7H_9NO_2 \cdot HCl + H_2O$
	I	II	III	IV	
C.....	43.14	—	—	—	43.43
H.....	6.31	—	—	—	6.20
N.....	—	—	—	7.51	7.24
Cl.....	—	18.71	18.55	—	18.34

Eine directe Wasserbestimmung ergab folgendes Resultat:
0.2536 g Substanz verlieren bei 100 bis 105° 0.0220 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_9NO_2 \cdot HCl + H_2O$
H_2O	8.67	9.30

Um das Vorhandensein von zwei Hydroxylgruppen nachzuweisen, wurde das Methylphloramin noch acetyliert. Der Körper wurde mit der fünfzehnfachen Menge von Essigsäureanhydrid fünf Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach beendeter Reaction wurde das Essigsäureanhydrid unter vermindertem Druck abdestilliert. Es blieb eine zähe, durchsichtige

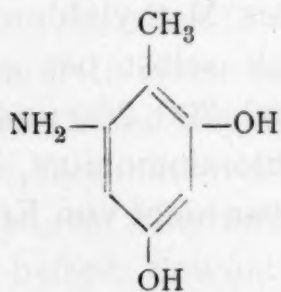
Masse zurück, die in Benzol aufgenommen wurde. Beim Versetzen mit Ligroin schied sich aus der benzolischen Lösung ein braungefärbter Krystallkuchen ab, der aus Alkohol umkrystallisiert und so in kurzen farblosen Nadeln erhalten werden konnte, die einen Schmelzpunkt von 165 bis 166° C. aufwiesen. Der Körper wird in der Kälte von Essigäther, in der Hitze von Wasser und Benzol leicht gelöst. Aus warm gesättigten wässerigen, alkoholischen und benzolischen Lösungen krystallisiert der Körper beim Erkalten aus. Die Analysen zeigten, dass diese Verbindung als das Triacetylproduct des Methylphloramins aufzufassen ist.

- I. 0.2115 g Substanz lieferten 0.4556 g Kohlensäure und 0.1082 g Wasser.
- II. 0.4256 g Substanz lieferten 19.4 cm³ Stickstoff bei 755.5 mm und 16° C.
- III. 0.1875 g Substanz verbrauchten 21.1 cm³ Kalilauge (1/10 normal), welche entsprechen 0.09073 g Acetyl.

In 100 Theilen:

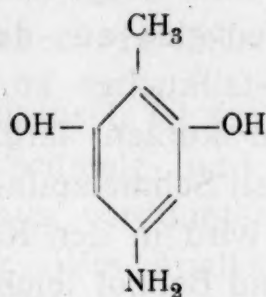
	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{13}H_{15}NO_3$
C	58.75	—	—	58.86
H	5.67	—	—	5.66
N	—	5.27	—	5.28
C ₂ H ₃ O	—	—	48.39	48.68

Die Bildung eines Triacetylderivates und dessen Verseifbarkeit erlauben, das Methylphloramin als Amidomethylresorcin anzusehen, d. h. ihm die tertiäre Form zuzusprechen. Fraglich bleibt nur die Stellung der Amidogruppe, von der es abhängt, ob dem Methylphloramin die Constitution eines



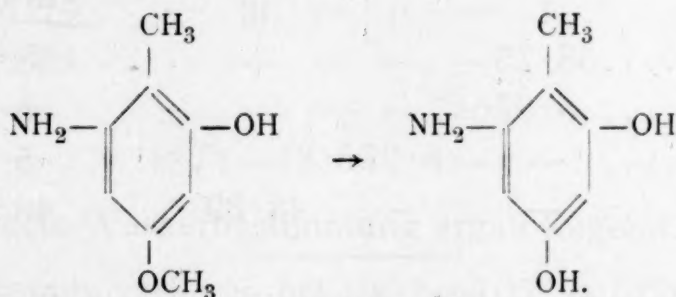
Methyl-1-Dioxy-2, 4-Amino-6-Benzens (Amidokresorcin)

oder die Formel eines



Methyl-1-Dioxy-2,6-Amino-4-Benzens (symmetrisches Amidomethylresorcin)

zukommt. Diese Frage musste leider offen gelassen werden, da Versuche, sie zu entscheiden, resultatlos verliefen. Bei einem dieser Versuche gieng ich vom Monomethyläther des Methylphloroglucins aus, den ich nach der Vorschrift von Weidel¹ darstellte, und unternahm es, ihn zu amidieren. Gestützt auf Erwägungen, die ich hier nicht näher erörtern will, die es aber sehr wahrscheinlich machen, dass in diesem Äther der zur Methylgruppe paraständige Hydroxylrest esterifiziert ist, erwartete ich, zu einem Monomethyläther eines Methylphloramins zu gelangen, der bei der Entmethoxylierung in das erwähnte Amidokresorcin hätte übergehen müssen.



Sowohl die Identität, als auch die Nichtübereinstimmung des zu erhaltenden Körpers mit dem beschriebenen Methylphloramin hätte dann die Frage nach der Constitution meines Methylphloramins entschieden. Doch misslangen alle Versuche, den Monomethyläther des Methylphloroglucins zu amidieren, da wässeriges Ammoniak selbst bei achtstündigem Erhitzen auf Temperaturen von 150, 200, 250 und 300° nicht einwirkte. Auch ein Zusatz von Chlorammonium, der beim Resorcin die Amidierung erleichtert, war nicht von Erfolg begleitet.

¹ M. 18, 745.

Die Frage nach der Stellung der Amidogruppe im Methylphloramin musste sich auch beantworten lassen durch Abbau des Körpers mit Benützung der Griess'schen Reaction. Hiebei hätte entweder Kresorcin oder Methyl-1-Dioxy-2, 6-Benzen entstehen müssen. Doch haben Diazotierungsversuche vorläufig kein Resultat ergeben.

Bezüglich der Fähigkeit, ein Monamin zu bilden, zeigt Methylphloroglucin Übereinstimmung mit dem Phloroglucin. Während aber bei dem letzteren die Reaction mit Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Bildung eines Disubstitutionsproductes weitergeht, war ich nicht imstande, aus dem Methylphloroglucin selbst in der Wärme einen Körper von der Zusammensetzung eines Diamins zu erhalten. Zwar löst sich das primär gebildete Phloramin beim Erhitzen und auch bei gewöhnlicher Temperatur wieder auf, doch lässt sich das aus der Lösung als Chlorhydrat isolierte Product nicht in Componenten spalten, obwohl es nach den Analysenzahlen ein Gemisch von Mono- und Diamin hätte sein können. Der Umstand, dass bei dem Methylphloroglucin eine Diaminbildung anscheinend schwer oder gar nicht erfolgt, ist umso überraschender, als die Umsetzung mit Äthylamin wie bei dem Phloroglucin zu einem zweifach substituierten Körper führt.

Bisäthylaminokresol.

Bei zweistündigem Erhitzen von (5 g) Methylphloroglucin mit (14 g) 33% igem, wässrigem Äthylamin im Einschmelzrohre unter Luftausschluss auf 130° ist die Abscheidung eines lichten, schweren, öligen Körpers zu beobachten. Bei dreistündigem Erhitzen hingegen bildet sich eine lichtgelbe Krystallmasse. Auch bei gewöhnlicher Temperatur gieng die Reaction vor sich, und es trat nach sechs Tagen das Öl auf, welches bei längerem Liegen endlich krystallinisch erstarrte. Ebenso verwandelt sich die ölige Abscheidung in einen Krystallkuchen, wenn man den Röhreninhalt in einen Destillationskolben einsaugt und vom Überschusse an wässrigem Äthylamin durch Destillation unter vermindertem Drucke befreit. Sowohl in Form des Öles, wie in fester Form färbt sich der Körper, an die Luft gebracht, fast

momentan dunkelgrün und zeichnet sich durch einen widrigen Geruch aus, der an Pyridin und an Knoblauch erinnert. Im Inneren eines derartig verfärbten Krystallkuchens konnten einige noch gut erhaltene Krystalle beobachtet werden, welche den Schmelzpunkt 124 bis 130° zeigten, aber ein Umkrystallisieren infolge von Luftempfindlichkeit nicht gestatteten. Infolge dieser Umstände war es nicht möglich, die Base selbst näher zu charakterisieren, und wurde daher durch Lösen in verdünnter Salzsäure das salzsaure Salz dargestellt. Für diesen Zweck verwendet man die Base besser in Form des Öles, das sich aus dem Einschmelzrohre in den Destillationsapparat einsaugen lässt und, ohne an die Luft gebracht werden zu müssen, in der Weise, wie das bei der Gewinnung von salzsaurem Methylphloramin beschrieben wurde, auf das Chlorhydrat verarbeitet werden kann. Die Substanz wurde in Form feiner Nadeln erhalten, die sich als keineswegs luftempfindlich erwiesen und aus verdünnter Salzsäure (1:1) mit Hilfe von Thierkohle umkrystallisiert werden konnten. Die Ausbeute betrug 85% der theoretischen Menge. Der Schmelzpunkt des Chlorhydrats liegt bei 226 bis 228° C., bei welcher Temperatur auch schon Zersetzung eintritt. Der Körper ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther, Benzol kaum löslich und krystallisiert aus einer alkoholischen Lösung, wenn man sie bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt, in Büscheln von grünlich gefärbten Nadeln aus.

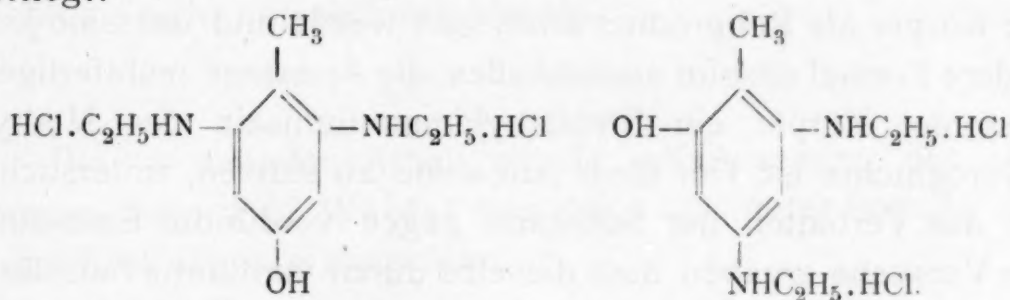
• Die Verbindung besitzt an sich keinen Geruch, liefert aber vermöge ihrer leichten Dissociierbarkeit schon beim Verreiben mit Wasser den Geruch der freien Base. Da die durch dreistündiges Erhitzen erhaltenen Krystalle ein salzsaures Salz gaben, das in derben Nadeln krystallisierte und sich durch größere Krystallisationsfähigkeit auszuzeichnen schien, wie das aus dem Öle dargestellte, so hatte es den Anschein, als ob die beiden Chlorhydrate verschieden wären. Die Schmelzpunkte erwiesen sich aber als identisch, und nachdem überdies ein Gemisch der beiden Stoffe denselben Schmelzpunkt aufwies und einheitlich in Form der feinen Nadeln krystallisierte, so unterließ ich es, die beiden Partien getrennt zu untersuchen und analysierte das über Schwefelsäure getrocknete Gemisch derselben.

- I. 0·2010 g Substanz ergaben 0·3636 g Kohlensäure und 0·1372 g Wasser.
 II. 0·2126 g Substanz lieferten 0·2300 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{20}N_2OCl_2$
	I	II	
C	49·33	—	49·43
H	7·58	—	7·49
Cl	—	26·75	26·59

Auf Grund dieser Zahlen und der Analogie mit dem entsprechenden Phloroglucinderivat ist der Körper als das Chlorhydrat eines Bisäthylaminokresols aufzufassen. Doch bleibt auch hier die Frage unentschieden, ob ein symmetrisch oder unsymmetrisch constituirtes Derivat des Methylphloroglucins vorliegt:



Bisdiäthylammoniumsalz des Methylphloroglucins.

5 g Methylphloroglucin wurden in einem mit Wasserstoff gefüllten Destillationsapparate mit 11 cm^3 Diäthylamin versetzt, welche durch Wasser auf 20 cm^3 verdünnt waren. Zunächst trat unter Wärmeentwicklung Lösung ein, gleich darauf aber schieden sich Krystalle aus, die sich im Verlaufe weniger Stunden so rasch vermehrten, dass schließlich die ganze Masse erstarrt schien. Nun wurde rasch abgesaugt und mit etwas Diäthylamin nachgewaschen. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag bei 86 bis 87° C. Der Körper ist in Wasser, Alkohol, Äther, Essigäther leicht löslich und wird von Benzol und Xylol in der Wärme aufgenommen. Die Lösungen in Benzol, Alkohol und Essigäther zeigen rosenrothe Farbe, alle Solventien scheiden beim Abdunsten die Substanz grün und violett verfärbt aus.

Mit Rücksicht auf diese Zersetzlichkeit musste ich mich mit Analysen des Rohproductes begnügen.

- I. 0·2074 g Substanz gaben 0·4740 g Kohlensäure und 0·1876 g Wasser.
 II. 0·2001 g Substanz lieferten 14·8 cm^3 Stickstoff, bei 748·5 mm und 14° C.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für				
		Diäthyl- ammoniumsalze		Diäthyl- aminophenole		
		Bis-	Mono-	Bis-	Mono-	
C	62·32	—	62·93	61·97	72·00	67·69
H	10·05	—	10·48	8·92	10·40	8·71
N	—	8·56	9·79	6·57	11·20	7·18

Diese Werte durften im Hinblick auf den Umstand, dass der Körper als Rohproduct analysiert wurde und dass sie jede andere Formel absolut ausschließen, die Annahme rechtfertigen, dass der Körper ein Bisdiäthylammoniumsalz des Methylphloroglucins ist. Um diese Annahme zu stützen, untersuchte ich das Verhalten der Substanz gegen verdünnte Salzsäure. Die Versuche ergaben, dass dieselbe durch verdünnte Salzsäure fast quantitativ gespalten wird. Von den Spaltungsproducten wurde das Diäthylaminchlorhydrat nachgewiesen.

1·2 g Substanz wurden in verdünnter Salzsäure (1 : 1) gelöst, wobei Erwärmung eintrat. Beim Hinzufügen von Platinchlorid schied sich das Platinchloriddoppelsalz des Diäthylamins in Krystallkörnern aus. Schon die erste Krystallisation wog 1·9 g, während die angegebene Menge eines Monodiäthylammoniumsalzes höchstens 1·5 g an dem Doppelsalze hätte liefern können. Aus ganz verdünnter Salzsäure krystallisierte das Product in goldgelben Blättern, für die durch Analysen die Zusammensetzung eines Platinchloriddoppelsalzes des Diäthylamins erwiesen wurde.

- I. 0·2971 g Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, lieferten 0·1903 g Kohlensäure und 0·1145 g Wasser.
 II. 0·3025 g Substanz gaben 0·1065 g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{Pt Cl}_4 \{ \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl} \}_2$
C	17·46	—	17·26
H	4·28	—	4·31
Pt	—	35·20	35·07

Das Verhalten gegen kalte verdünnte Salzsäure macht es gewiss, dass der Körper ein Diäthylammoniumsalz darstellt. Wie die Bildung eines solchen Salzes zu deuten und welche Schlüsse daraus zu ziehen wären, habe ich in der Einleitung erörtert und dort die Salzbildung als die erste Phase der Aminbildung aufgefasst. Der Umstand, dass selbst bei monatelanger Einwirkung nur das Bisdiäthylammoniumsalz erhalten werden konnte, schließt nicht aus, dass die Aminbildung auch hier bei höherer Temperatur doch eintritt, da ich Versuche in dieser Richtung nicht unternehmen konnte.

Die vorstehende Arbeit wurde auf Anregung des verehrten Herrn Prof. Weidel begonnen und unter Leitung des Herrn Prof. Herzig ausgeführt.

Studien über die Halogenderivate der Phloroglucine

von

J. Herzig und J. Pollak.

II. Abhandlung:

Zur Kenntnis der Bromderivate der homologen Phloroglucine

von

Karl Rohm.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1900.)

Das Studium der Chlor- und Bromderivate des Phloroglucins durch Zincke und seine Schüler¹ hat sehr interessante, für die Constitution dieser Verbindungen wichtige Beobachtungen zu Tage gefördert. In dem Momente, als man die Darstellung der homologen Phloroglucine kennen gelernt hatte, war es ziemlich naheliegend, auch die Halogenderivate dieser Verbindungen genauer zu untersuchen. In der That hat Schneider² nachweisen können, dass die Einwirkung von Chlor auf die Phloroglucine bei Anwesenheit von Tetrachlorkohlenstoff ziemlich normal verläuft, insoferne als er aus Mono-, Di- und -Trimethylphloroglucin Pentachlormonomethyl-, Tetrachlordimethyl- und Trichlortrimethylphloroglucin erhalten hat. Diese Verbindungen ließen sich durch Reduction in Dichlormonomethyl-, Monochlordimethyl- und Trimethylphloroglucin umwandeln, so dass also Triketohexamethylenderivate

¹ Zincke und Kegel, B. XXII, 1467 und B. XXIII, 1706.

² M. XX, 403.

entstanden waren, welche sich bei der Reduction in Chlorderivate der tertiären Phloroglucine überführen ließen.

Bei der Bromierung in Eisessig waren bisher beim Phloroglucin und seinen Derivaten nur Tribromproducte hergestellt worden, welche sich allen Reactionen zufolge vom Phloroglucin als Trioxybenzol ableiten. Dasselbe Resultat konnte bei den homologen Phloroglucinen mit einiger Wahrscheinlichkeit vorausgesehen werden. In seiner mit großem experimentellem Geschick ausgeführten Arbeit über die Filixsäure hat Böhm¹ in der That aus dem Monomethylphloroglucin nur ein Dibromproduct erhalten.

Von diesem Gesichtspunkte aus war beim Trimethylphloroglucin unter gleichen Versuchsbedingungen gar keine Kernsubstitution zu erwarten und es war daher sehr interessant und merkwürdig, dass Böhm bei dem aus der Filixsäure erhaltenen Trimethylphloroglucin die Bildung eines Tribromderivates beobachten konnte. Er hat dieser Verbindung die Zusammensetzung $C_9H_{11}O_3Br_3$ zuerkannt, so dass hier eine theilweise Addition und theilweise Substitution von Brom stattgefunden hätte. Thatsächlich will er auch beim Hinzutröpfeln des Broms zu einer Suspension des Trimethylphloroglucins in Chloroform vorerst ein Verschwinden des Broms ohne jede Entwicklung weißer Dämpfe beobachtet haben.

Da die Auffassung Böhms in diesem Punkte ziemlich unwahrscheinlich schien und außerdem die Identität der homologen Phloroglucine aus der Filixsäure mit den synthetischen Verbindungen noch immer mit einer gewissen Reserve ausgesprochen war, so habe ich das systematische Studium der Einwirkung des Broms auf die homologen Phloroglucine in Eisessiglösung unternommen und will hier über die einschlägigen Versuche berichten.

Das Resultat meiner Untersuchung ist, kurz gesagt, Folgendes: Bei der Bromierung des Mono- und Dimethylphloroglucins in Eisessig bilden sich ganz normale Bromderivate der tertiären Form der Phloroglucine. Beim Trimethylphloroglucin konnte eine Addition von Brom nicht constatirt werden.

¹ A. 302, 171.

Hingegen deuten alle Thatsachen darauf hin, dass hier die Bildung eines Tribromtrimethyltriketoexamethylens vorliegt. Außerdem scheint mir durch meine vergleichenden Versuche die Identität der Körper aus der Filixsäure mit den synthetisch erhaltenen homologen Phloroglucinen vollkommen sichergestellt.

I. Monomethylphloroglucin.

5 g Monomethylphloroglucin werden mit 30 bis 35 cm^3 Eisessig angerührt und dann langsam die in 20 cm^3 Eisessig vertheilte, theoretisch für die Bildung eines Dibromderivates erforderliche Menge Brom nebst einem kleinen Überschuss (im ganzen 12 g) unter Umschütteln hinzugefügt, wobei jede Erwärmung vermieden werden muss. Dann wird in Wasser geschüttet, wobei das Bromproduct in feinen, braunen Nadeln ausfällt. Dasselbe kann durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden. Wenn man mit Thierkohle kocht und am Heißfilter filtriert, so fällt das Bromproduct sofort in lichtbraunen Nadeln aus, welche einen unscharfen Schmelzpunkt von 112 bis 115° zeigen, und zwar tritt beim Schmelzen starke Braunfärbung und Zersetzung ein. Das in Alkohol und Eisessig leicht lösliche Bromderivat krystallisiert aus Benzol in feinen, lichtbraunen Nadeln aus, die den Schmelzpunkt von 132° bis 134° zeigen. Die Angaben, die Böhm bezüglich des aus Wasser umkrystallisierten Dibrommonomethylphloroglucins macht, sind folgende: »Das Bromid schmilzt krystallwasserhaltig unscharf bei 120 bis 125°, krystallwasserfrei hingegen bei langsamem Erhitzen sehr scharf bei 137°, bei 132° wieder krystallinisch erstarrend«.

Mit Rücksicht auf die Differenz, die zwischen den Angaben Böhms und dem von mir gefundenen Schmelzpunkte liegt, wurde das aus Benzol umkrystallisierte Product, welches bei 132 bis 134° schmilzt, nochmals aus Wasser umkrystallisiert; es zeigte abermals unter starker Bräunung den Schmelzpunkt 110 bis 112°.

¹ A. 302, 179.

Das durch Umkrystallisieren aus Wasser gewonnene Product enthält drei Molecüle Krystallwasser. Der Versuch, die Krystallwasserbestimmung durch Trocknen bei 100° vorzunehmen, misslang. Es war zwar eine Gewichtsabnahme zu bemerken, doch konnte keine Constanz erreicht werden. Auch trat nach einiger Zeit Braunfärbung ein, so dass anzunehmen ist, dass das Bromproduct sich bei 100° langsam zersetzt.

Der Versuch wurde mit besserem Erfolge im Vacuum wiederholt.

0.5268 g Substanz verloren 0.0806 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Br_2CH_3(OH)_3 + 3H_2O$
H_2O	15.30	15.34

Da die Bromverbindung ein wenig zersetzlich schien, und deshalb nie rein weiß zu erhalten war, wurde auf die Analyse derselben verzichtet, zumal da in der Acetylverbindung ein schön krystallisiertes Derivat vorlag.

Acetylproduct.

Im Vacuum getrocknete Substanz wurde mit Essigsäureanhydrid durch einstündiges Kochen acetyliert. Der Schmelzpunkt des rohen, nach dem Eingießen in Wasser erhaltenen Productes war 151° , nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 166° .

Die vorgenommenen Analysen stimmen auf das zu erwartende Triacetyldibrommonomethylphloroglucin.

Die Analyse wurde mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommen.

I. 0.2012 g Substanz gaben 0.2735 g Kohlensäure und 0.0502 g Wasser.

II. 0.4198 g Substanz gaben 0.3691 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6Br_2CH_3(OC_2H_3O)_3$
	I	II	
C	37.07	—	36.79
H	2.77	—	2.83
Br	—	37.41	37.73
			36*

Dieselbe Verbindung entsteht auch bei Einwirkung von Anhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat.

Einwirkung verdünnter Alkalien.

Mit Rücksicht darauf, dass beim Tribromphloroglucin durch verdünnte Alkalien eine Abspaltung des Broms hervorgerufen wird, war es interessant zu beobachten, ob und wie weit diese Reaction auch beim Bromproducte des Monomethylphloroglucins vor sich geht.

Es hat sich in der That gezeigt, dass auch hier durch verdünnte Alkalien eine Abspaltung von Brom stattfindet und wurden je nach der Menge und Concentration der verwendeten Kalilauge und je nach der Zeitdauer des Erhitzens folgende Resultate erzielt:

- a) Beim Bromproduct 47·80, respective 48·08% Brom statt 53·69%;
- b) beim Acetylproduct desselben 31·27 und 33·34% statt 37·73%.

Daraus geht hervor, dass beide Bromatome abgespalten werden, dass aber die Abspaltung nicht so glatt und quantitativ vor sich geht, wie beim Tribromphloroglucin.

Die bei dieser Reaction, sowie bei der Einwirkung von Natriumäthylat auftretenden Zersetzungsproducte konnten nicht in reinem Zustande isoliert werden.

Reduction des Bromproductes.

Nach dem von M. Schneider¹ angegebenen Verfahren wurden 1·8 g Dibrommonomethylphloroglucin zu reducieren versucht.

In eine in der Kälte stark übersättigte Lösung von Zinnchlorür in 30 *cm*³ einer im Verhältnisse 1:5 verdünnten Essigsäure wird unter Abkühlung die feingepulverte Substanz eingetragen, 6 Stunden stehen gelassen, abfiltriert und gut mit Wasser gewaschen. Der Rückstand (1·3 g) hatte nach dem

¹ M. XX, 407.

Umkristallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt von ungefähr 112° , welcher dem des krystallwasserhaltigen Bromproductes des Monomethylphloroglucins entspricht, so dass also anzunehmen war, dass keine Veränderung eingetreten sei. Um dies zu constatieren, wurde die Substanz im Vacuum getrocknet und dann acetyliert. Der Schmelzpunkt des nicht umkristallisierten Productes (1.2 g) war 165° , was mit dem Schmelzpunkte des Triacetyldibrommonomethylphloroglucins vollständig übereinstimmt.

Es ist also keine Reduction des Dibrommonomethylphloroglucins eingetreten und es hat sich somit als ein echtes Substitutionsproduct des Monomethylphloroglucins nach Art des Tribromphloroglucins und des Dichlormonomethylphloroglucins erwiesen.

II. Dimethylphloroglucin.

10 g Dimethylphloroglucin wurden in 35 cm^3 Eisessig gelöst und dann die auf 1 Molecül berechnete Menge Brom (11 g) unter Umschütteln langsam unter Vermeidung von Erwärmung zugesetzt; das Brom war in 20 cm^3 Eisessig gelöst. Beim Eintragen in Wasser scheidet sich das Bromproduct in feinen, braunen Nadeln aus.

Auch hier wurde, aus demselben Grunde wie beim Bromproducte des Monomethylphloroglucins, auf die Analyse verzichtet.

Acetylproduct.

Im Vacuum getrocknetes Monobromdimethylphloroglucin wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ebenso wie das Bromproduct des Monomethylphloroglucins acetyliert. Nach dem Eingießen in Wasser schieden sich Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bei 166° lag. Derselbe wurde nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 168° constant gefunden.

Die mit diesem Producte vorgenommenen Analysen gaben Resultate, die auf ein Triacetylmonobromdimethylphloroglucin stimmen.

Die Substanz wurde vor der Analyse bei 100° zur Gewichtsconstanz gebracht.

- I. 0·2284 g Substanz gaben 0·3922 g Kohlensäure und 0·0830 g Wasser.
 II. 0·5199 g Substanz gaben 0·2740 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6Br(CH_3)_3 \cdot (OC_2H_3O)_3$
C	46·83	—	46·80
H	4·04	—	4·18
Br	—	22·43	22·28

Einwirkung verdünnter Alkalien.

Die Einwirkung von verdünnter alkoholischer Kalilauge wurde hier unter Anwendung der Verhältnisse, die beim Monomethylphloroglucin die besten Resultate gegeben hatten, bloß beim Acetylproduct versucht.

Ich erhielt an Stelle der theoretisch erforderlichen 22·28% bloß 20·59% Brom.

Aus diesem Resultate kann man entnehmen, dass auch beim Monobromdimethylphloroglucin das Brom durch Alkalien abgespalten werden kann. Die Zersetzungsproducte konnten jedoch hier ebensowenig wie beim Monomethylphloroglucin isoliert werden.

III. Trimethylphloroglucin.

Wie bereits erwähnt, wäre beim Trimethylphloroglucin, falls sich dasselbe bei der Bromierung in Eisessig analog dem Monomethylphloroglucin, welches ein Dibromderivat, und dem Dimethylphloroglucin, welches ein Monobromderivat gibt, verhalten würde, gar keine Bromsubstitution zu erwarten. Indessen gibt Böhm¹ an, dass sich auch das Trimethylphloroglucin bromieren lässt, indem drei Bromatome in dasselbe eintreten. Dasselbe Resultat konnte auch ich bei meinen einschlägigen Versuchen beobachten.

Vor der Bromierung wurde das Trimethylphloroglucin, welches mit drei Molecülen Krystallwasser krystallisiert, im Vacuum von demselben befreit und das verwendete Brom vorher sorgfältig getrocknet.

¹ L. c.

10 g fein verriebenes Trimethylphloroglucin werden in 50 cm³ Eisessig aufgenommen und dazu die für drei Molecüle berechnete Menge Brom nebst einem kleinen Überschusse (29 g) in 30 cm³ Eisessig gelöst, langsam unter Umschütteln zugesetzt, wobei darauf zu sehen ist, dass keine Erwärmung eintritt. Wenn man die Lösung im Vacuum über Kalk stehen lässt, so fallen nach längerer Zeit sehr schön ausgebildete, schwach grünlich gefärbte Krystalle aus. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhält man feine, weiße Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 88° liegt.

Herr Hofrath v. Lang, der die Liebenswürdigkeit hatte, die Messung der direct aus Eisessig ausgefallenen Krystalle vorzunehmen, berichtet über ihre Krystallform Folgendes:

»Die Krystalle, welche in das monokline System gehören, sind lange Prismen (110), deren stumpfe Seitenkanten durch die Flächen (100) gerade abgeschnitten sind, während die spitzen Kanten durch die Flächen des Prismas (120) zugespitzt werden. Hierbei sind die Flächen (100) schmal, die Flächen (120) aber gar nur haarbreit. Die Enden der Prismen sind durch die Flächen (001), ($\bar{2}$ 01), (011) gebildet. Da alle Flächen gut spiegeln, konnten die krystallographischen Elemente mit Sicherheit ermittelt werden. Dieselben sind:

$$a : b : c = 0.9911 : 1 : 1.5732$$

$$ac = 107^{\circ} 57' \text{ «.}$$

Bei dem Versuche, durch theilweises Abdestillieren des Eisessigs das noch gelöste Bromproduct zu erhalten, färbte sich die Lösung rasch dunkel und es schied sich im Vacuum eine sehr geringe Menge eines dunkelgefärbten, schmierigen Körpers aus. Auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol bleibt ein ziemlich beträchtlicher Theil des Bromproductes in der Lauge zurück und lässt sich daraus nur schlecht wiedergewinnen.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgendes Resultat:

- I. 0.2156 g im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0.2089 g Kohlensäure und 0.0399 g Wasser.
- II. 0.4226 g Substanz gaben 0.5854 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	a) $C_9H_{11}Br_3O_3$	b) $C_9H_9Br_3O_3$
C	26.43	—	26.53	26.66
H	2.05	—	2.70	2.22
Br	—	58.95	58.97	59.26

Wie aus dieser Zusammenstellung ersehen werden kann, sind die geforderten Zahlen für den Brom- und Kohlenstoffgehalt bei der Formel von Böhm (*a*) und der von mir aufgestellten (*b*) nahezu gleich. Eine größere Differenz ergibt sich beim Gehalte an Wasserstoff und hier stimmen auch die analytischen Daten mit der von mir aufgestellten Formel besser überein.

Entsprechend seiner Annahme, dass beim Bromieren des Trimethylphloroglucins theils Addition und theils Substitution des Broms eintritt, will Böhm die Beobachtung gemacht haben, dass anfänglich das zugesetzte Brom verbraucht wird, ohne dass eine Entwicklung von Bromwasserstoff erkennbar wäre. Diese Beobachtung kann ich aber nicht bestätigen. Es trat vielmehr sofort beim Hinzufügen des Broms zu der essigsäuren Lösung des Trimethylphloroglucins eine ziemlich heftige Entwicklung von weißen Dämpfen auf.

Zur genaueren Constatierung meiner Beobachtung wurde ein Bromierungsversuch in Tetrachlorkohlenstoff auf folgende Weise durchgeführt:

6.6 g vollständig im Vacuum getrockneten Trimethylphloroglucins wurden in einer Schüttelflasche in 30 cm³ Tetrachlorkohlenstoff vertheilt, das vorher gut getrocknete Brom wurde in ein Tropfglas eingewogen und dann tropfenweise zu der Tetrachlorkohlenstofflösung hinzugefügt. Die Addition zweier Bromatome würde 6.28 g Brom verlangen. Es war indessen schon bei Zusatz von 0.4 g Brom ein deutliches Rauchen wahrnehmbar, welches bei 1.3 g Brom sehr stark wurde. Bei weiterem Hinzufügen von Brom gieng die Gasentwicklung geradezu stürmisch vor sich.

Spricht schon diese Thatsache gegen die Auffassung von Böhm, so zeigt außerdem das Tribromtrimethylphloroglucin

bei allen mit demselben vorgenommenen Versuchen in Bezug auf alle drei Bromatome ein vollständig gleichartiges Verhalten, was wieder nur mit der Constitution als Triketotribromderivat in Übereinstimmung zu bringen ist.

Reduction.

Während das Dibrommonomethylphloroglucin bei der Reduction mit Zinnchlorür und Essigsäure nicht verändert wird, zeigt das Tribromtrimethylphloroglucin ein Verhalten, welches dem des von Schneider hergestellten Trichlortrimethylphloroglucins vollständig analog ist. Das Tribromtrimethylphloroglucin wird nämlich bei der Reduction mit Zinnchlorür und Essigsäure ebenfalls zu Trimethylphloroglucin reducirt, was aus folgendem Versuche hervorgeht.

Zu einer in der Kälte stark übersättigten Lösung von Zinnchlorür in verdünnter Essigsäure (1:5) wurde das feingepulverte Tribromtrimethylphloroglucin langsam unter Kühlung zugesetzt und das Ganze 12 Stunden stehen gelassen. Die Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und der ätherische Extract so lange mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende mit Schwefelwasserstoff keine Zinnreaction mehr gab. Hierauf wurde der Äther abdestilliert und es fielen kleine, farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 179 bis 181° aus. Dadurch war die Reduction zu Trimethylphloroglucin erwiesen. Die Identität der Krystalle mit Trimethylphloroglucin wurde übrigens außerdem durch Überführung in das Bromproduct vom Schmelzpunkte 87° bis 88° constatirt.

Einwirkung verdünnter Alkalien.

In weiterer Verfolgung der beim Monomethyl- und Dimethylphloroglucin vorgenommenen Versuche wurde auch beim Bromproducte des Trimethylphloroglucins die Einwirkung von verdünnter alkoholischer Lauge versucht. Es hat sich herausgestellt, dass die Zersetzung bereits in der Kälte vollständig quantitativ vor sich geht.

0.5071 g trockenen Trimethylphloroglucins wurden in Alkohol in der Kälte vollständig gelöst. Zu dieser alkoholischen

Lösung kam ein starker Überschuss einer 9procentigen halogenfreien Kalilauge. Es trat beim Hinzufügen der Lauge eine dunkelbraune Färbung auf, die jedoch sofort einer rein gelben Platz machte. Schon in diesem Stadium lässt sich eine bedeutende Menge Bromkalium in der Lösung nachweisen. Die Lösung wurde aber zur größeren Vorsicht 5 Stunden stehen gelassen, stark mit Wasser verdünnt, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat das Brom gefällt.

Es wurden 0.6998 g Bromsilber erhalten.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Br_3(CH_3)_3O_3$
Br.....	58.72	59.26

Es ist also eine vollständige Abspaltung aller drei Bromatome eingetreten.

Die Untersuchung der bei dieser glatten Reaction auftretenden Zersetzungsproducte soll fortgesetzt werden.

Acetylierung.

Alle bisher beschriebenen Reactionen deuten darauf hin, dass das Tribromtrimethylphloroglucin eine Triketoverbindung ist und man konnte daher demzufolge ein Acetylderivat desselben nicht erwarten.

In der That lässt sich in der Kälte auch bei längerer Einwirkung keine Bildung eines Acetylderivates nachweisen.

5 g Tribromtrimethylphloroglucin wurden in einem Kolben mit 50 cm^3 Essigsäureanhydrid übergossen, worauf nach einiger Zeit Lösung eintrat. Nach 2 Stunden wurden 10 cm^3 der Lösung in Wasser gegossen und dies nach je einer Stunde mit je 10 cm^3 der Lösung wiederholt. Es trat in allen fünf Partien schnell Krystallisation ein und hatten dieselben folgende Schmelzpunkte:

I. 85°, II. 86 bis 88°, III. 87°, IV. 86 bis 87°, V. 87 bis 88°.

Alle diese Partien wurden vereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert, worauf sie dann den Schmelzpunkt 87 bis 88° hatten.

Anders verhält es sich, wenn man in der Hitze arbeitet. Es tritt in diesem Falle vollständige Entbromung ein und man gelangt zu dem von Weidel und Wenzel¹ beschriebenen Triacetyltrimethylphloroglucin.

5 g Tribromtrimethylphloroglucin wurden mit 50 *cm*³ Essigsäureanhydrid ohne Anwendung von Natriumacetat 4 Stunden lang gekocht und dann in Wasser gegossen. Nach längerer Zeit scheidet sich eine krystallinische Masse ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt von 161 bis 162° hat. Die Krystalle erwiesen sich bei einem quantitativ durchgeführten Versuche als bromfrei.

Obzwar schon aus diesem Umstande und aus dem Schmelzpunkte hervorgeht, dass sich das Acetylproduct des Trimethylphloroglucins gebildet hat, wurde zur sicheren Constatierung eine Elementaranalyse dieses Productes vorgenommen, welche folgendes Ergebnis lieferte:

0·1896 g Substanz gaben 0·4235 g Kohlensäure und 0·1064 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_3(OC_2H_3O)_3$
C	60·92	61·22
H	6·23	6·12

Wenn man bloß 1 Stunde erhitzt, so erhält man nach dem Eingießen in Wasser keine Krystalle, sondern es scheidet sich eine zähe Masse aus, aus der man aber nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol das Product vom Schmelzpunkte 161 bis 162° bekommen kann.

Das Verhalten des Tribromtrimethylphloroglucins beim Acetylieren erinnert an die Beobachtung von Herzig und Zeisel beim Dibromtetraäthylphloroglucin, welches beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid Monobromacetyltetraäthylphloroglucin liefert. In beiden Fällen wird genau so viel Brom abgespalten, als zur Bildung des Acetylderivates nothwendig erscheint. Nicht unerwähnt soll bleiben, dass die Reaction sich

¹ M. XX, 264.

auch sehr glatt und einfach erklären lässt, wenn man sowohl das Tribromtrimethyl-, als auch das Dibromtetraäthylphloroglucin nach Benedikt als Bromoxylderivate auffasst.

Über den Mechanismus der Reaction zwischen Bromproduct und Anhydrid will ich mich jetzt noch nicht äußern, da verschiedene Möglichkeiten vorliegen, welche experimentell erst geprüft werden müssten.

IV. Monomethyläther des Trimethylphloroglucins.

Im Hinblick darauf, dass sich das Trimethylphloroglucin bei der Bromierung wie eine Triketoverbindung verhalten hat, war es von Interesse, die Einwirkung von Brom auf den bereits bekannten, von Weidel und Wenzel¹ hergestellten Monomethyläther desselben zu studieren. Es wäre zu erwarten gewesen, dass eine Dibromverbindung entsteht. Indessen ergab sich die für die Alkyläther des Phloroglucins und seiner Homologen bis jetzt einzig dastehende Thatsache, dass beim Bromieren des Monomethyläthers des Trimethylphloroglucins die Methylgruppe abgespalten wird, trotzdem sich die Flüssigkeit absolut nicht erwärmt hat und sogar unter Kühlung gearbeitet wurde. Man erhält als Reactionsproduct das bei der Bromierung des Trimethylphloroglucins selbst beschriebene Tribromtrimethylphloroglucin.

10 g des Äthers wurden in 70 cm^3 Eisessig mit etwas mehr als der für drei Molecüle berechneten Menge Brom (27 g), in 30 cm^3 Eisessig gelöst, unter Vermeidung jeder Erwärmung sehr langsam unter Kühlung versetzt, die Lösung hierauf im Vacuum über Kalk stehen gelassen. Es fielen Krystalle aus, die in ihrem äußeren Ansehen vollständig den bei der Bromierung des Trimethylphloroglucins erhaltenen glichen. Der Schmelzpunkt derselben war 86°, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 87 bis 88°.

Die Vermuthung, dass man es hier mit dem bereits bekannten Tribromtrimethylphloroglucin zu thun habe, wurde durch die mit diesem Producte vorgenommene Brombestimmung vollkommen bestätigt.

¹ M. XX, 264.

0.4776 g Substanz gaben 0.6627 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		a) $C_9H_9O_3Br_3$	b) $C_{10}H_{12}O_3Br_2$
Br.....	59.05	59.26	47.06

Eine Methoxylbestimmung, die mit 0.1876 g dieses Bromproductes vorgenommen wurde, verlief vollkommen negativ.

Bei einem zweiten Versuche erhielt ich aus 5.14 g Äther im ganzen 9.91 g Tribromtrimethylphloroglucin, was einer Ausbeute von 86.6% des verwendeten Äthers entspricht.

Die für die Erklärung dieser Reaction naheliegende Annahme, dass die sich bei der Substitution entwickelnde Bromwasserstoffsäure verseifend wirkt, ist meiner Ansicht nach nicht gut anwendbar, zumal da man bisher bei den zahlreichen Bromierungsversuchen der Alkyläther des Phloroglucins und seiner Homologen derartige Verseifungen nicht beobachten konnte. Es scheint nicht unmöglich, dass die Abspaltung von Bromalkyl ohne Mithilfe der Bromwasserstoffsäure vor sich geht und dass in diesem Falle gerade primär Bromaddition stattfindet. Die Deutung dieses Vorganges muss einer späteren Zeit vorbehalten bleiben, da weitere Versuche wegen Mangels an Material nicht angestellt werden konnten.

Es sei mir zum Schlusse gestattet, Herrn Hofrath v. Lang für seine Liebenswürdigkeit meinen besten Dank auszusprechen.

Zur Constitution des β -Isocinchonins

von

Zd. H. Skraup,

w. M. k. Akad.

Mit experimentellen Beiträgen

von

H. Copony und G. Medanich.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1900.)

In nachstehender Mittheilung werden Versuche beschrieben, welche den Zweck hatten, die Beziehungen zwischen β -Isocinchonin und dem gewöhnlichen Cinchonin festzustellen. Sie lehnen sich an die Untersuchungen, welche ich in Gemeinschaft mit R. Zwerverger in derselben Richtung über α - und β -Isocinchonin veröffentliche, und ergänzen sie.

In den letzterwähnten wurde festgestellt, dass die beiden Basen, ebenso wie das Cinchonin, Jodwasserstoffsäure additionell aufnehmen, und dass die entstehenden Verbindungen untereinander und mit der aus Cinchonin identisch sind. Zu ganz ähnlichen Resultaten kam H. Copony für das Additionsproduct von β -Isocinchonin und Bromwasserstoff.

Wie ich in Gemeinschaft mit v. Konek festgestellt habe,¹ ist Cinchonin eine zweifach tertiäre Base, denn es liefert zwei isomere quaternäre Jodäthylverbindungen. Die eine, länger bekannte, bildet sich aus Cinchonin und Jodmethyl, die zweite aus jodwasserstoffsäurem Cinchonin und Jodmethyl als jodwasserstoffsäures Salz und wird aus diesem durch vorsichtigen

¹ Monatshefte für Chemie, 1894, 37.

Zusatz von Alkali abgeschieden. Die erste ist weiß und gegen Alkalien ziemlich beständig, die zweite gelb und wird von Alkalien sehr leicht durchgreifend zersetzt. Dasselbe Verhalten hat auch das β -*i*-Cinchonin. Denn, wie schon Jungfleisch und Léger angegeben haben, liefert es, mit Methyljodid erwärmt, ein weißes Jodmethylat, und ein zweites, gelbes bildet sich, wie H. Copony gefunden hat, aus dem jodwasserstoffsauren Salze und Jodmethyl. Das erste ist wieder recht beständig, das zweite aber sehr zersetzlich, so dass auf eine Analyse verzichtet werden musste.

Während sich das β -Isocinchonin in den erwähnten Richtungen dem Cinchonin ganz ähnlich zeigt, weicht es in anderen wesentlich ab.

Wie Zwenger und ich gefunden haben, kann mit den üblichen Reactionen weder im α -Isocinchonin, noch im β -Isocinchonin die Hydroxylgruppe nachgewiesen werden. Daraus kann aber nicht gefolgert werden, dass der Übergang von Cinchonin in α - oder β -Isocinchonin jenem von Cinchonin in Cinchonicin (Cinchotoxin) zu vergleichen ist, denn während letzteres nach den Untersuchungen von v. Miller und Rohde die Eigenschaften eines Ketons hat, indem es in ein Phenylhydrazon überführbar ist, gehen dem α -Isocinchonin, wie Zwenger gefunden hat, und dem β -Isocinchonin, wie Medanich beobachtete, diese Fähigkeit ab.

α - und β -Isocinchonin ähneln dem Cinchonin hinwieder darin, dass sie wie dieses die Eignung haben, in Form des sauren Sulfates in isomere Verbindungen überzugehen. Es zeigen sich aber auch hier bemerkenswerte Unterschiede.

Denn während das α -Isocinchonin, als saures Sulfat erhitzt, zum Theile in eine Base sich umlagert, welche die Ketoreaction gibt, der andere Theil aber zwar auch umgelagert wird, doch in eine Base übergeht, welcher Ketoneigenschaften abgehen, liegen die Verhältnisse beim β -Isocinchonin wieder anders. Nach den Untersuchungen des Herrn Medanich wird dieses ungefähr ebenso leicht umgelagert wie α -Isocinchonin und Cinchonin, geht dabei aber vollständig in ein und dieselbe Base über, welche mit Phenylhydrazin nicht reagiert, also keine Ketoeigenschaften hat.

Das α -Isocinchonin ist daher dem Cinchonin insofern noch ähnlicher, als es durch Schmelzen des freien Sulfates zum Theile ketonisiert wird; das β -Isocinchonin, welches einer solchen Veränderung nicht fähig ist, weicht vom Cinchonin mehr ab. Dieser Unterschied läuft parallel der Bildung der Alkaloide, denn bei der Umlagerung von Cinchonin geht dieses leichter und vorerst in α -Isocinchonin und dieses dann erst in β -Isocinchonin über.

Die aus dem β -Isocinchonin durch Erhitzen erhaltene isomere Verbindung, die β -Pseudoisocinchonicin heißen soll, ist wie erwähnt keine Ketobase, denn sie bleibt, mit Phenylhydrazin erwärmt, vollständig unverändert. Dass aber eine erhebliche chemische Veränderung vorgefallen ist, zeigt sich an ihrem Verhalten gegen überschüssige Jodwasserstoffsäure beim Erwärmen. Wie schon erwähnt worden ist, nehmen α - und β -Isocinchonin 1 Molecül Jodwasserstoff additionell auf und scheiden sich in Form gut krystallisierter und in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslicher Salze $C_{19}H_{23}JN_2O \cdot (HJ)_2$ ab, die sehr leicht rein darstellbar sind. Dieselbe oder doch eine sehr ähnliche additionelle Verbindung entsteht auch aus Allocinchonin; diese Reaction scheint also recht allgemein zu sein.

Das β -Pseudocinchonicin dafür gibt eine viel leichter lösliche und sehr zersetzliche Verbindung, deren Reindarstellung bisher wegen Mangel an Material unterbleiben musste, von der es aber ganz sicher ist, dass sie von dem aus Cinchonin, α - und β -Cinchonin darstellbaren »Trihydrojodcinchonin« $C_{19}H_{23}JN_2O \cdot (HJ)_2$ verschieden ist.

Ein weiterer und der für die Constitutionsfrage bisher wichtigste Unterschied zwischen β -Isocinchonin und Cinchonin zeigt sich bei der Oxydation mit Chromsäure. Diese verläuft schon äußerlich sehr ähnlich, es entstehen aus beiden Basen Kohlensäure, Ameisensäure und Cinchoninsäure und je eine Verbindung der Formel $C_9H_{15}NO_2$. Die aus dem β -Isocinchonin ist daher von gleicher Zusammensetzung wie das aus Cinchonin entstehende Merochinen, in allen Eigenschaften von diesem aber so verschieden, dass eine Identität sicher auszuschließen ist. Damit ist festgestellt, dass die sogenannte

»zweite Hälfte« des Cinchonins verschieden ist von der des β -Isocinchonins, bei der Umlagerung des Cinchonins diese »zweite Hälfte« daher eine Veränderung erfahren haben muss.

Ob diese structurell oder nur geometrisch ist, muss vorläufig unentschieden bleiben, bis das » β -Isomerochinen«, wie die aus β -Isocinchonin bei der Oxydation entstehende Substanz heißen soll, besser wie bisher untersucht ist.

Darstellung von β -Isocinchonin.

Die Überführung von Cinchonin in β -Isocinchonin durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, die O. Hesse mitgetheilt hat,¹ ist unter allen Darstellungsmethoden die weitaus bequemste, weil die Ausbeute die beste und die Reindarstellung sehr einfach ist. Man hat nur darauf Rücksicht zu nehmen, dass, wie Hesse auch schon angegeben hat, zuerst α -Isocinchonin entsteht und dieses erst allmählich in β -Isocinchonin übergeht.

Die Ausbeute ist bei höherer Temperatur ungefähr dieselbe wie bei niedriger, wenn in einer Operation kleinere Mengen, bis 15 g Cinchoninsulfat etwa, in Arbeit kommen, sinkt aber bei Operationen in größerem Maßstabe ($\frac{1}{4}$ kg Sulfat). Für rasche Beschaffung von β -Isocinchonin ist aber höhere Temperatur bequemer.

15 g Cinchoninbisulfat oder die äquivalente Menge Mono-sulfat werden in 60 cm^3 Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1.7 im kochenden Wasserbade gelöst, 40 Minuten erhitzt, sodann rasch abgekühlt und auf Eis geworfen.

Soll die Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, kann man viel größere Mengen auf einmal verarbeiten. Da Cinchonin oder seine Salze mit concentrirter Schwefelsäure Klumpen bilden, die dann schwer in Lösung gehen, vertheilt man in Eisessig.

Je 100 g Cinchoninsulfat (oder Bisulfat) werden mit 50 g Eisessig übergossen, wobei die Hauptmenge schon in der Kälte leicht in Lösung geht und unter Kühlung mit Wasser und Schütteln 500 g concentrirter Schwefelsäure zugesetzt. Unter

¹ Liebigs Annalen, 260, 213.

diesen Umständen erfolgt vollständige Lösung sehr leicht. Hierauf lässt man 24 Stunden stehen und wirft dann auf Eis.

In beiden Fällen ist die Weiterverarbeitung davon abhängig, ob neutrales Cinchoninsulfat, das bis 10% und darüber Cinchotin enthält, oder Cinchoninbisulfat, das nahezu cinchotinfrei ist, in Anwendung gekommen war.

Im letzteren Falle wird mit Ammoniak nahezu neutralisiert, dann mit Äther überschichtet, sodann stark überschüssiges Ammoniak zugefügt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherextracte werden abdestilliert und der Rückstand mit mäßig verdünnter (etwa fünffach N.) Salzsäure heiß bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wobei nach dem Abkühlen die überwiegende Hauptmenge des β -Isocinchonins als Chlorhydrat auskrystallisiert ist. Dieses wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Die Mutterlaugen und Waschwässer concentrirt, geben nach ein bis zweitägigem Stehen eine zweite, geringere Krystallisation, etwa ein Zehntel der ersten. Einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser liefert sofort ganz reines Salz.

Ist man vom cinchotinhaltigen, sogenannten neutralen Cinchoninsalz $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4 + 2aq.$ ausgegangen, so wird das directe Ausschütteln mit Äther bei Verarbeitung größerer Mengen sehr unbequem, weil sich dabei das in Äther so gut wie unlösliche Cinchotin als feines Pulver abscheidet.

In diesem Falle ist es zweckmäßiger, wenn die durch Eis verdünnte und gekühlte Reaktionsmasse mit Ammoniak ohne weiteres ausgefällt wird, wobei harzige Klumpen ausfallen, die im wesentlichen ein Gemenge von β -Isocinchonin, Cinchotin und einer Sulfonsäure (oder Ätherschwefelsäure) des Cinchonins sind.

Diese löst man heiß im gleichen Gewichte Alkohol des angewendeten Cinchoninsalzes, fügt das halbe Gewicht Wasser und das halbe Gewicht NH_3 zu, wobei das Cinchotin als Krystallpulver ausfällt, von welchem nach dem Erkalten abgesaugt wird.

Vom Filtrate wird die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert; der Destillationsrückstand hat sodann ein Öl abgeschieden, das durch Schütteln mit Äther unter Zusatz von

stark überschüssigem Ammoniak in Lösung geht. Der Rückstand der Ätherauszüge wird sodann, wie früher beschrieben, auf β -Isocinchoninchlorhydrat verarbeitet.

Beim Ausschütteln mit Äther muss bei beiden Verfahren deshalb stark überschüssiges Ammoniak zugefügt werden, um zu verhindern, dass die Cinchoninsulfonsäure in jenen mit übergeht, wodurch die Krystallisation des β -Isocinchoninchlorhydrates beeinträchtigt, ja unter Umständen verhindert würde.

Die Ausbeute an β -Isocinchonin (aus dem Chlorhydrate berechnete freie Base), berechnet in Procenten auf in Arbeit gekommenes freies Cinchonin, betrug im günstigsten Falle (in der Kälte) 43%, im ungünstigsten Falle (Erhitzen) 26%.

Die Eigenschaften des β -Isocinchonins fand ich den Angaben von Hesse,¹ sowie von Jungfleisch und Léger entsprechend. Bei $t=20$ und $p=1.02$ fand ich $(\alpha)_D = -54.02^\circ$, während Hesse bei $t=15$ und $p=1$ $(\alpha)_D$ mit -53.7 , Léger und Jungfleisch bei derselben Concentration $(\alpha)_D$ mit -60.1° angeben. Hervorgehoben sei noch, dass, während das α -Isocinchonin in derben großen Prismen aus trockenem Äther krystallisiert, aus demselben Lösungsmittel β -Isocinchonin stets in langen spröden Prismen oder Nadeln anschießt.

Die Mutterlaugen des β -Isocinchoninchlorhydrates, die nicht mehr krystallisieren, sind ziemlich beträchtlich; sie enthalten an Base fast die Hälfte vom Gewichte des als Chlorhydrat auskrystallisierten β -Isocinchonins.

Herr G. Medanich hat Mutterlaugen näher untersucht, welche bei Verarbeitung von wiederholt umkrystallisiertem Cinchoninbisulfat abfielen. Er hat zunächst gefunden, dass sie keine Ketobase enthalten, da Versuche, ein Phenylhydrazon zu erhalten, ohne Erfolg blieben.

Mit Quecksilberchlorid entsteht eine sehr reichliche Fällung, die, aus viel Wasser umkrystallisiert, in mikroskopischen sechseitigen Täfelchen erscheint und bei 227 bis 229° schmilzt. Die Analyse gab Zahlen, die für eine Doppelverbindung der Formel $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (HCl)_2HgCl_2$ stimmen.

¹ Liebigs Annalen, 260, 215.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	35·73	35·78
H	3·76	3·99
Hg	31·34	31·08

Das Doppelsalz, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und eingedampft, lieferte ein krystallisierendes Chlorhydrat, das mit Jodkalium ein schwer lösliches Bijodhydrat gab (J berechnet 46·13, gefunden 45·93), und dieses mit Natronlauge zerlegt, ein Gemisch zweier Basen, von denen die eine, in Äther leicht lösliche bei etwa 122°, die sehr schwer lösliche bei etwa 236° schmolz.

Dieses Jodhydrat ließ sich bequemer direct aus den nicht krystallisierenden Mutterlaugen vom Chlorhydrate des β -Isocinchonins erhalten, indem diesen die 1 Molecül entsprechende Menge von concentrirter Salzsäure und etwas mehr als 2 Molecüle fein gepulvertes Jodkalium in der Wärme zugefügt wurde. Auch das so erhaltene Jodhydrat war nach dem Umkrystallisieren ein Gemisch der Salze der zwei schon erwähnten Basen.

Die in Äther leicht lösliche wurde nochmals in das saure Jodhydrat übergeführt und war dann als α -Isocinchonin zu erkennen. Sie zeigte nicht nur in Schmelzpunkt und Krystallform der freien Base, sondern auch sonst alle die charakteristischen Eigenschaften. So die Löslichkeit des sauren Jodhydrates in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, die bei der Substanz mit 1:84 ermittelt wurde, bei einem Vergleichspräparate mit 1:83.

Die in Äther schwer lösliche Base wurde in das neutrale Chlorhydrat verwandelt, welches mit etwa 2 Molecülen Wasser krystallisiert (gefunden 8·33%, berechnet 9·7%) und dann in das saure Jodhydrat, welches in Wasser sehr schwer löslich ist. Die aus diesem wieder abgeschiedene Base hatte den Schmelzpunkt 262 bis 263° und war gegen Kaliumpermanganat sehr beständig. Mit der zehnfachen rauchenden Jodwasserstoffsäure 5 Stunden erwärmt, liefert sie lediglich das saure Salz und addierte Jodwasserstoff nicht; sie ist demnach Cinchotin.

Aus den Mutterlaugen des direct erhaltenen Jodhydrates schied Natronlauge Basen ab, die gleichfalls in einen äther-

löslichen und einen ätherunlöslichen Theil zerlegt werden konnten, von denen der erstere wiederum im wesentlichen α -Isocinchonin, der zweite Cinchotin war.

Damit ist festgestellt, dass concentrirte Schwefelsäure das Cinchonin im wesentlichen nur in α - und β -Isocinchonin umlagert. Der Nachweis von Cinchotin zeigt aber auch, dass selbst durch öfteres Umkrystallisieren des Cinchoninbisulfates $C_{19}H_{22}N_2O \cdot H_2SO_4$ die vollständige Entfernung von Cinchotin nicht gelingt, und es strenge genommen zweifelhaft ist, ob jemals ein Chemiker absolut reines Cinchonin in den Händen hatte.

Hydrobrom- β -Isocinchonin.

β -Isocinchonin addirt Jodwasserstoffsäure ganz so wie Cinchonin, und die entstehende additionelle Verbindung ist von der des Cinchonins so wenig unterschieden, dass Identität anzunehmen ist. Ganz dasselbe gilt auch von den Hydrobromverbindungen. Wird freies β -Isocinchonin mit dem zehnfachen Gewichte eines Gemisches von gleichen Theilen rauchender Bromwasserstoffsäure und solcher von constantem Siedepunkte übergossen, so tritt anfänglich Lösung und beim Erwärmen im Wasserbade allmählich wieder Krystallisation ein, die nach einigen Stunden sich nicht mehr vermehrt. Aus verdünntem Alkohol krystallisieren dann ungefärbte, derbe, kurze Prismen, die krystallwasserfrei sind, in Alkohol schwer, leichter in Wasser löslich sind und bei 242° schmelzen.

0.2434 g gaben 0.2541 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{23}N_2OBr(HBr)_2$	Gefunden
Br	44.69	44.62

Wird das Salz mit Ammoniak zersetzt, so scheidet sich das Hydrobromid $C_{19}H_{23}BrN_2O$ ab, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 174° schmilzt. Hydrobromcinchonin schmilzt bei 175° , ein feingeriebenes Gemisch beider schmolz bei 174.3° , es sind beide Basen demnach als identisch anzusehen.

Überdies wurde festgestellt, dass Hydrobromcinchonin in 270, Hydrobrom- β -Isocinchonin in 250 Theilen kalten absoluten

Alkohol löslich ist und die freien bromwasserstoffsäuren Salze von kaltem Wasser 57, beziehlich 60 (β -Isocinchonin) Theile brauchen.

Einwirkung von Methyljodid.

Jodmethyl- β -Isocinchonin, welches schon Jungfleisch und Léger beschrieben haben,¹ wird in guter Ausbeute erhalten, wenn die freie Base in der eben nöthigen Menge Holzgeist gelöst, mit der berechneten Menge Methyljodid vermischt und eine Stunde im Einschlussrohre bei Wasserbadwärme erhitzt wird. Die nach dem Erkalten ausgefallenen Krystalle werden wiederholt aus wässerigem Holzgeist umkrystallisiert.

Man erhält farblose Krystalle, die kein Krystallwasser enthalten.

0·2570 g gaben 0·1359 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3J$	Gefunden
J.....	29·09	28·58

Der Schmelzpunkt liegt bei $232\cdot5^\circ$, während Jungfleisch und Léger 253 angeben.¹ Vermuthlich liegt ein Druckfehler vor.

Dieses Methyljodid ist eine quaternäre Verbindung von derselben Beständigkeit wie die durch directe Verbindung von Alkylhalogen und dem Cinchonin entstehenden quaternären Jodide.² In Wasser mit etwa der äquivalenten Menge von Soda heiß gelöst und zehn Minuten im Wasserbade erhitzt, krystallisiert es nach dem Erkalten fast vollständig wieder aus. Die Krystalle waren stark jodhaltig und hatten den nahezu ungeänderten Schmelzpunkt von 234° .

Eine isomere Verbindung von viel geringerer Beständigkeit entsteht als Jodhydrat, wenn das jodwasserstoffsäure Salz sich mit Methyljodid verbindet.

β -Isocinchoninjodhydrat $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HJ + H_2O$ ist schon von Jungfleisch und Léger¹ beschrieben. Wir erhielten es

¹ Compt. rend., 106, 357.

² Skraup und v. Konek, Monatshefte für Chemie, 1894, 37.

durch Zusatz von überschüssigem Jodkali zur heißen wässerigen Lösung des Chlorhydrates in farblosen Nadeln, die in kaltem Wasser noch schwerer löslich sind wie das Chlorhydrat, denen aber dieses hartnäckig anhaftet und selbst durch mehrfaches Umkrystallisieren schwer zu entziehen ist.

Das Salz schmilzt bei 217° .

Die Darstellung dürfte durch Neutralisieren der in sehr verdünntem Weingeist gelösten Base mit Jodwasserstoffsäure sicher bequemer sein.

Bei Anlagerung von Jodmethyl an dieses Salz tritt leicht Verharzung ein und auch das Umkrystallisieren des Reactionproductes hat einige Schwierigkeiten geboten.

In folgender Weise gelang die Darstellung am besten. 5 g des Jodhydrates wurden in einem Gemische von 6 cm^3 Methylalkohol und 4 cm^3 Chloroform gelöst, mit der berechneten Menge Methyljodid vermischt und im Einschlussrohre zwei Stunden im Wasserbade erhitzt. Sehr rasch tritt die Verfärbung in dunkelroth ein. Der Rohrinhalt wird in einer Schale zum Syrup gedampft und heiß in nicht zu wenig eines Gemisches von Alkohol und einigen Tropfen Wasser gelöst. Beim Erkalten fallen gelbe feine Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert werden, wobei das in Alkohol weit leichter lösliche unveränderte jodwasserstoffsäure β -Isocinchonin in den Mutterlaugen bleibt. Hingegen ist infolge annähernd gleicher Löslichkeit eine Trennung mit Wasser oder verdünntem Alkohol sehr schwierig.

Die mehrfach umkrystallisierte Substanz wird beim Erhitzen allmählich dunkelroth, sintert bei 190° und schmilzt bei 196° . Lufttrocken enthält sie $\frac{1}{2}$ Molecüle Krystallwasser.

In Alkohol und besonders in Wasser ist sie kalt schwierig, in der Hitze leicht löslich.

0.2130 g verloren bei 100° getrocknet 0.0038 g.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
$\frac{1}{2}$ Molecül H_2O ..	1.57	1.78

0.2087 g getrocknet gaben 0.1725 g AgJ.

In 100 Theilen:

Berechnet für	Gefunden
$C_{19}H_{22}N_2O \cdot HJ \cdot CH_3J$	
45.00	44.67

Dieses jodwasserstoffsäure β -Isocinchoninmethyljodid, wie diese Verbindung zum Unterschiede von dem vorher beschriebenen Jodmethyl- β -Isocinchonin genannt werden soll,¹ ist noch viel zersetzlicher wie die seinerzeit beschriebenen Verbindungen des Cinchonins, Cinchonidins und Chinins von analoger Constitution.² Es gelang nicht, die im Salze vorhandene basische Verbindung krystallisiert zu erhalten. Doch konnte der Nachweis geliefert werden, dass dieses ein quaternäres Jodid ist. Wird das feingepulverte Salz mit Sodalösung verrieben, so wandelt es sich in ein lichter gefärbtes, gelbes Öl um, das in Wasser und Alkohol schon in der Kälte sehr leicht löslich ist und nach dem Verdunsten amorph hinterbleibt. Es wird aber von überschüssiger Sodalösung schwierig aufgenommen und kann deshalb mit dieser gewaschen werden. Während nun das erste Filtrat sehr viel Jod enthält, ist in der Waschflüssigkeit sehr merklich weniger Jod enthalten, die Jodreaction in dem ungelöst gebliebenen Öle ist aber wieder sehr stark.

Und damit ist festgestellt, dass eine zweite quaternäre Jodverbindung vorliegt, dass das β -Isocinchonin also zwei isomere quaternäre Isomethylverbindungen gibt, es also gradeso wie Cinchonin etc. eine zweifach tertiäre Base ist. Demnach sind bei der Verwandlung von Cinchonin in β -Isocinchonin die Stickstoffbindungen nicht alteriert worden.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Entsprechend den Angaben von v. Miller und Rohde³ wurde 1 g Base in 2 cm³ Essigsäure von 50% und 12 cm³ Wasser gelöst, 0.4 cm³ Phenylhydrazin zugefügt und die

¹ Über die Benennung siehe auch Skraup und v. Konek, Monatshefte für Chemie, 1894, 39.

² Ebenda, 40 u. ff.

³ Berl. Ber., 27, 1187.

Mischung drei Stunden auf 60 bis 70° erwärmt. Weder beim Zusetzen des Phenylhydrazins noch während dem Erwärmen trat eine auffällige Färbung ein. Nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte wurde in etwas überschüssige Natronlauge eingetragen und die milchige Flüssigkeit von dem ausgefallenen Öle getrennt. Erstere mit Äther ausgeschüttelt, hinterließ geringe Mengen einer nach Phenylhydrazin riechenden Schmiere. Das Öl wurde in Äther aufgenommen, dieser mit Ätzkali getrocknet und langsam verdunstet. Es schieden sich allmählich dem β -Isocinchonin sehr ähnliche, aber durch Phenylhydrazin verschmierte Krystalle ab. In alkoholischer Lösung mit Salzsäure neutralisiert, lieferten sie ein aus spröden und in Wasser schwer löslichen Nadeln bestehendes Salz, das, nach dem Umkrystallisieren mit Ammoniak zersetzt, eine Base vom Schmelzpunkte 126 bis 127°, demnach unverändertes β -Isocinchonin gibt. Phenylhydrazin ist somit auf β -Isocinchonin ebenso ohne Einwirkung wie auf Cinchonin.

Umlagerung durch Erhitzen des sauren Sulfates.

Cinchoninbisulfat $C_{19}H_{22}N_2O \cdot H_2SO_4$ geht beim Erhitzen auf etwa 140° bekanntlich in Cinchonicin über, das wie ein Keton mit Phenylhydrazin reagiert und vermuthlich identisch mit dem Cinchotoxin ist.

Da das β -Isocinchonin gleich wie das Cinchonin keinen Ketoncharakter hat, war es von Interesse, festzustellen, ob es als Sulfat erhitzt, sich dem Cinchonin gleich verhält und in ein Keton übergeht. Das saure Sulfat des β -Isocinchonins ist schon von O. Hesse¹ beschrieben. Man erhält es leicht, wenn das neutrale Chlorhydrat, als welches das β -Isocinchonin gewonnen wird, mit Äther und Wasser überschüttet, nach Zusatz von Ammoniak durch Schütteln zersetzt, der ätherische Extract abdestilliert und mit der doppelten Menge von verdünnter Schwefelsäure, die zur Neutralisation nöthig ist, vermischt wird. Man dampft bis zur Krystallisation ein, saugt nach dem Erkalten ab und verdrängt die Mutterlauge durch Alkohol, der in der Kälte schwierig löst. Beim Eindampfen der Laugen erhält man

¹ Liebigs Annalen, 260, 219.

weitere Krystallisationen. Durch Krystallisieren aus Alkohol erhält man die Substanz ganz rein und fast ohne Verlust. Das Salz ist in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem mäßig, in absolutem Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht löslich. Es bildet lange spröde Nadeln.

Der Krystallwassergehalt wurde etwas höher gefunden als von Hesse, welcher ihn mit vier Molecülen angibt.

- I. 0·2779 g, bei 100° getrocknet, verloren 0·0482 g.
- II. 0·2608 g, bei 100° getrocknet, verloren 0·0440 g.
- III. 0·2345 g, bei 100° getrocknet, verloren 0·0400 g.

In 100 Theilen:

Berechnet für	Gefunden		
$C_{19}H_{22}N_2O \cdot H_2SO_4 + 4\frac{1}{2} aq$	I	II	III
17·13	17·34	16·87	17·06

Für 4 Molecüle berechnet sich 15·52%. Hesse hat übrigens 16·34% gefunden, was für die wasserreichere Formel ebenso gut passt wie für seine wasserärmere.

0·2149 g Trockensubstanz gaben 0·1277 g $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

Berechnet	Gefunden
25·00	24·97

Zur Umlagerung wurde das Salz auf einem flachen Uhrglase zunächst eine halbe Stunde zur Vertreibung des Krystallwassers auf 110° erhitzt, sodann in einer halben Stunde die Temperatur auf 140° gesteigert. Die Substanz färbt sich hierbei schön gelbgrün und ist größtentheils geschmolzen und glasig geworden. Besondere Versuche haben gezeigt, dass die Umwandlung nach dieser Zeit schon vollständig ist.

Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Base durch Ammoniak frei gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der Ätherdestillation, mit Salzsäure neutralisiert, gibt, stark eingedampft, große derbe Krystalle, deren Mutterlaugen, successive eingedampft, ausschließlich dieselbe Krystallisation geben.

Die mit Äther wiederholt ausgeschüttelte Lösung enthält nur sehr geringe Mengen von organischer Substanz, das

α -Isocinchonin ist also ausschließlich in eine einzige Base verwandelt, während, wie gleichzeitig in Gemeinschaft mit R. Zwenger mitgeteilt wird, das α -Isocinchonin unter den gleichen Verhältnissen in zwei Basen sich verwandelt.

Die Analysen des krystallisierten Chlorhydrates zeigen, dass die in demselben enthaltene Base mit β -Isocinchonin isomer ist.

- I. 0.2847 g verloren bei 100° getrocknet 0.0372 g.
 II. 0.2670 g verloren bei 100° getrocknet 0.0350 g.
 III. 0.3416 g verloren bei 100° getrocknet 0.0450 g.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + 3 aq$	Gefunden		
		I	II	III
3 H ₂ O...	14.08	13.06	13.11	13.20

Für $2\frac{1}{2}$ Molecüle berechnen sich 11.9%.

0.2475 g, bei 100° getrocknet, gaben 0.1114 g AgCl.

0.1463 g, bei 100° getrocknet, gaben 0.3245 g CO₂ und 0.0196 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O) \cdot HCl$	Gefunden
C	60.03	60.50
H	7.28	7.45
Cl	10.73	11.11

Das Salz ist aber vom Chlorhydrate des β -Isocinchonins sicher verschieden. Denn nicht nur dass der Habitus und der Krystallwassergehalt anders ist (β -Isocinchoninsalz lange spröde Prismen, das neue Salz große derbe Krystalle), auch die Löslichkeit differiert auffallend. Das β -Isocinchoninchlorhydrat braucht von kaltem Wasser etwa 50 Theile, das neue Salz etwa 2 Theile.

Die Angabe von Hesse,¹ dass das saure Isocinchoninsulfat beim Erhitzen unverändert bleibt, beruht daher auf einem Versehen.

Das Salz liefert, mit Ammoniak zersetzt, eine in Äther leicht lösliche Base, die bisher nicht zur Krystallisation zu

¹ Liebigs Annalen, 260, 219.

bringen war. Um ihre dem Cinchonin analoge Bildungsweise, aber auch gleichzeitig anzudeuten, dass es von diesem doch wieder wesentlich abweicht, weil sie ein Hydrazon nicht zu liefern imstande ist, soll sie β -Isopseudocinchonin genannt werden.

Zur weiteren Charakterisierung wurden zwei weitere Salze, das saure und das neutrale Jodhydrat, dargestellt.

Das erstere, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (HJ)_2 + 3H_2O$, entsteht, wenn die wie früher erwähnt dargestellte Lösung des Chlorhydrates mit der zur Neutralisation nöthigen Menge von Salzsäure nochmals vermischt, eingedampft und mit etwas mehr wie 2 Molecüle Jodkalium in Pulverform versetzt wird. Es krystallisieren beim Erkalten Prismen, die durch wiederholtes Anreiben mit Wasser und Absaugen von einer grün gefärbten Verunreinigung größtentheils befreit und durch Umkrystallisieren aus Alkohol vollends rein erhalten werden. Sie bilden schöne, große, meist strahlig angeordnete Krystall, von rein gelber Farbe, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, stark hygroskopisch sind und bei 163.5 bis 165° schmelzen.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (HJ)_2 + 3H_2O$	Gefunden
$3H_2O$	9.16	8.91

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (HJ)_2$	Gefunden
C	41.45	40.79
H	5.36	5.06
J	46.11	45.65

Das neutrale Salz $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HJ + 2H_2O$ kann direct aus der Sulfatschmelze dargestellt werden, wenn man deren wässrige Lösung mit Ammoniak genau neutralisiert und Jodkalium zufügt. Infolge seiner Schwerlöslichkeit fällt es nahezu vollständig aus. Bei Aufarbeitung der verschiedenen Mutterlaugen wurde ein anderes Salz ebenso wenig aufgefunden wie beim Chlorhydrat. Die geringe Löslichkeit erklärt auch eine merkwürdige Bildung. Als die Mutterlaugen des Dijodhydrates behufs Wiedergewinnung der Base mit Äther überschichtet

und mit überschüssigem Ammoniak geschüttelt wurden, fiel ein sandiges Krystallpulver aus, welches sich als neutrales jodwasserstoffsäures Salz herausstellte.

Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das Salz in feinen Prismen, die dem neutralen Jodhydrate von β -Isocinchonin täuschend ähneln, welche aber stets einen gelblich-bräunlichen Stich besitzen.

- I. 0·2154 g verloren bei 110° 0·0164 g H₂O.
 II. 0·2222 g verloren bei 110° 0·0167 g H₂O.
 III. 0·2703 g verloren bei 110° 0·0200 g H₂O.
 IV. 0·2484 g verloren bei 110° 0·0191 g H₂O.

In 100 Theilen:

Berechnet für 2 Molecüle	Gefunden			
	I	II	III	IV
7·86	7·61	7·52	7·30	7·69

- I. 0·1956 g Trockensubstanz gaben 0·1078 g AgJ.
 II. 0·2024 g Trockensubstanz gaben 0·1117 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
J.....	30·09	29·78	29·82

Einwirkung von Phenylhydrazin auf β -Isopseudocinchonicin.

Aus 1·5 g des Chlorhydrates wurde die freie Base in Äther übergeführt und der Ätherrückstand mit 0·36 g Phenylhydrazin (1 Molecül), 2 Theilen 50procentiger Essigsäure und 10 Theilen Wasser versetzt und dann 4 Stunden am Wasserbade auf 70° erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich langsam gelb, dann röthlich, aber lange nicht so intensiv wie etwa beim Darstellen des Cinchoninchydrazons.

Die mit Natronlauge ausgefällte Base in etwas überschüssiger Essigsäure gelöst und mit Jodkalium vermischt, scheidet eine gelbe Krystallisation ab, die dem β -Isopseudocinchonicindijodhydrat ähnlich ist. Wird aber mit Essigsäure genau neutralisiert, so gibt Jodkalium ein weißes Krystallpulver, und dieses nach dem Umkrystallisieren aus Wasser Zahlen, welche für das neutrale Jodhydrat stimmen.

0.1358 g, bei 100° getrocknet, gaben 8.4 cm³ N bei 20.5 und 726 mm.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₉H₂₂N₂O.HJ</u>	Gefunden
N	6.93	6.66

Wäre ein Phenylhydrazon entstanden, so würde dessen Jodhydrat einen Stickstoffgehalt von 10.98% gezeigt haben.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf β -Isopseudocinchonin.

Soweit die Base bisher untersucht worden ist, hat sie mit dem β -Isocinchonin, aus welchem sie entsteht, sehr große Ähnlichkeit, im Verhalten gegen concentrirte Jodwasserstoffsäure unterscheiden sich die zwei Alkaloide aber wesentlich.

β -Isocinchonin nimmt 1 Molecül Jodwasserstoffsäure additionell auf und verwandelt sich in eine Hydrojodverbindung, welche in allen Stücken mit jener übereinstimmt, die aus Cinchonin unter additioneller Aufnahme von Jodwasserstoff entsteht, und die schon äußerlich durch ausgesprochene Krystallisationsfähigkeit, Schwerlöslichkeit, ziemliche Beständigkeit etc. charakterisiert ist.

Das β -Isopseudocinchonin geht dafür in eine sehr leicht lösliche, amorphe und sehr zersetzliche Verbindung über.

10 g des Jodhydrates, mit 50 g entfärbter Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1.7 übergossen, lösten sich mit Leichtigkeit unter Rothfärbung; bei etwa vierstündigem Erwärmen im Wasserbade schied sich nichts aus, die Farbe war aber rothviolett geworden. Beim Erkalten war ein halbkrySTALLINISCHES braunes Öl abgeschieden, dessen Lösung in Alkohol durch Schwefelwasserstoff nicht entfärbt wurde, dessen Reinigung überhaupt nicht gelang und von welchem aber anzunehmen ist, dass es eine Hydrojodverbindung enthält, da Ammoniak einen schmutziggelben Niederschlag liefert, der stark jodhaltig ist.

Oxydation des β -Isocinchonins.

Die Oxydation ist mit Chromsäure und im Wesentlichen in der Art vorgenommen worden wie beim Cinchonin.¹

¹ Liebigs Annalen, 201, 294.

45 g Base wurden mit 145 g Schwefelsäure und 1350 g Wasser gelöst und kochend mit der Lösung von 100 g Chromsäure in wenig Wasser allmählich vermischt. Nach fünfstündigem Kochen am Rückflusskühler, wobei reichlich CO_2 entwich, wurde etwa ein Viertel abdestilliert. Im Destillate befindet sich, so wie es beim Cinchonin auch beobachtet wird, neben einer minimalen Menge strahliger Krystalle Ameisensäure, denn das mit Ätzbaryt neutralisierte Destillat hinterlässt eingedampft einen Rückstand, der ammoniakalische Silberlösung energisch reducirt.

Der Kolbenrückstand wurde mit SO_2 reducirt und in überschüssige kochende Barytlösung eingetragen. Das Filtrat vom ausgefallenen Baryumsulfat und Chromhydroxyd zeigt beim Einengen denselben acetamidartigen Geruch, wie er beim Cinchonin zu bemerken ist, und wird nach genügender Concentration mit überschüssigem Kupfersulfat ausgefällt, wobei eine schmutzigviolette Abscheidung, ein Gemisch von Baryumsulfat und cinchoninsaurem Kupfer entsteht.

Durch Digerieren mit Salzsäure gieng letzteres in Lösung, und nach Ausfällen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff und Einengen des Filtrates vom Schwefelkupfer krystallisierten lange spröde Nadeln, die, durch Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure gereinigt, alle Eigenschaften der Verbindung von Cinchoninsäure und Salzsäure hatten. Sie wurden in viel Wasser gelöst, aus welchem nach längerem Stehen wasserhelle derbe Prismen krystallisierten, welche alle Eigenschaften der Cinchoninsäure besaßen.

0.2285 g verloren bei 103° getrocknet 0.0400 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
$2\text{H}_2\text{O}$	17.22	17.50

Fein zerrieben, in heißem Wasser gelöst, krystallisierte dann die cafeeinartige Modification der Cinchoninsäure vom Schmelzpunkte 253° aus. Endlich wurde das charakteristische Kupfersalz der Säure dargestellt und analysiert.

0.3715 g aben 0.0717 g Cu O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für (C ₁₀ H ₆ NO ₂) ₂ Cu	Gefunden
Cu	15.56	15.40

Bei der Oxydation von β -Isocinchonin entsteht ebenso wie bei der von Cinchonin die Cinchoninsäure. Der chemische Unterschied zwischen den zwei Basen erstreckt sich daher auf den Chinolinkern nicht.

Bei der weiteren Untersuchung der Oxydationsproducte wurde das Filtrat vom ausgefallten Gemische von Baryumsulfat und cinchoninsaurem Kupfer zunächst durch Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreit, das Filtrat vom Schwefelkupfer genau mit Ätzbaryt neutralisiert, zum dicken Syrup gedampft und dieser mit Alkohol digeriert. Dabei bleiben Barytsalze ungelöst, die zum Theile noch Cinchoninsäure enthalten, und zum anderen, ziemlich geringeren Theile ein amorphes, in Alkohol nicht leicht, aber in Wasser lösliches Barytsalz, welches Ähnlichkeit mit dem Barytsalze der Cincholoiponsäure besitzt. Der geringen Menge halber unterblieb die weitere Untersuchung.

Beim Digerieren mit Alkohol war die Hauptmenge in Lösung gegangen. Sie wurde abdestilliert, der Rückstand im trockenen Luftstrome längere Zeit behufs thunlichster Entwässerung im Wasserbade erhitzt, sodann in absolutem Alkohol wieder aufgenommen und nach dem Erkalten von einer kleinen Menge abgeschiedener Barytverbindungen abfiltriert und wieder eingedampft.

In dem so erhaltenen Syrupe ist neben etwas Cinchoninsäure vorwiegend eine dem Merochinen isomere Verbindung enthalten, die in Form des Golddoppelsalzes oder von Quecksilberdoppelverbindungen getrennt werden können. Aus Sparsamkeitsgründen combinirt man die beiden Trennungen in folgender Weise:

Der in Wasser wieder aufgenommene Syrup wird vorerst mit Äther und sodann mit Chloroform so lange geschüttelt, als diese noch etwas aufnehmen, und dadurch basische Verunreinigungen beseitigt, die nach dem Verdampfen der Lösungs-

mittel meist amorph hinterbleiben. Sodann wird die ausgeschüttelte wässrige Lösung zum Kochen erhitzt und gepulvertes Sublimat eingetragen, so lange das ausfallende weiche Harz sich noch vermehrt. Nach dem Erkalten wird abgegossen, das Harz zu wiederholtenmalen mit Wasser ausgekocht, die Lösungen wieder eingedampft, nach dem Erkalten von wieder ausfallenden Harzen wieder abgegossen, letztere abermals ausgekocht und das so lange wiederholt, bis die Harze an Wasser nicht mehr merklich abgeben und anderseits die Lösungen beim Eindampfen keine Harze mehr abscheiden, sondern Krystalle ansetzen. Die krystallisierten Quecksilberdoppelsalze sammt ihren Mutterlaugen werden mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat vom Schwefelquecksilber zum Syrup gedampft und nun fractionell mit Goldchlorid gefällt.

Die erste Fällung ist dunkel gefärbt und ölig, die folgende aber ein goldgelbes Krystallpulver. Um Reduction zu vermeiden, werden die Mutterlaugen mit SH_2 zersetzt und nach dem Eindampfen wieder mit Goldchlorid gefällt. In derselben Weise behandelt man dann die öligen und gefärbten Fällungen.

Beim Umkrystallisieren der krystallisierenden Ausfällungen aus Alkohol werden die Mutterlaugen in derselben Art weiter verarbeitet.

Durch das Umkrystallisieren aus Alkohol zerlegt man in zwei Fractionen, in auffallend schwerer lösliche, matte Krystalldrusen und in leichter lösliche, vereinzelt anschließende, kurze Prismen von lebhaftem Goldglanze.

Die ersteren schmelzen bei 237° und sind das Aurochlorat der Cinchoninsäure. Mit Schwefelwasserstoff zersetzt, schießen nach dem Eindampfen die charakteristischen Prismen der Doppelverbindung von Cinchoninsäure und Salzsäure an, aus welchem Cinchoninsäure vom richtigen Schmelzpunkte und das so charakteristische Kupfersalz dargestellt werden konnten.

Die leichter löslichen Prismen, welche in überwiegender Menge erhalten werden, schmelzen nicht ganz scharf und unter Gasentwicklung bei 180° . Sie sind in kaltem Alkohol und Wasser schwierig, in der Hitze aber in beiden Lösungsmitteln, besonders in Alkohol viel leichter löslich. Das Goldsalz ist krystallwasserfrei, zur Analyse wurde es im Vacuum getrocknet.

- I. 0·3038 g gaben 0·2406 g CO₂, 0·0768 g H₂O und 0·1180 g Au.
 II. 0·3386 g gaben 0·2666 g CO₂, 0·0915 g H₂O und 0·1317 g Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₉H₁₆NO₂AuCl₄</u>	Gefunden	
		I	II
C	21·31	21·59	21·46
H	3·15	2·81	3·06
Au	38·87	38·84	38·89

Es liegt demnach das Golddoppelsalz einer basischen Verbindung vor, welche dieselbe Zusammensetzung hat wie das Merochinen von Königs,¹ mit diesem aber bestimmt nicht identisch ist.

Alle Versuche, aus dem Doppelsalze andere krystallisierende Verbindungen zu erhalten, scheiterten. Das durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff erhaltene Chlorhydrat blieb amorph, ebenso die aus dem letzteren mit Silberoxyd freigemachte Base, welche dem Merochinen insoferne auch ähnelt, dass sie in Wasser leicht, fast nicht aber in absolutem Alkohol löslich ist.

Es sei insbesondere hervorgehoben, dass auch Impfversuche mit freiem Merochinen, das ich der Güte des Herrn Prof. Königs verdanke, ohne Resultat blieben.

Kaliumnitrit scheidet aus der wässrigen Chlorhydratlösung zwar gelbliche Tropfen einer Nitrosoverbindung ab, die aber zum großen Theile alkaliunlöslich ist und nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Das letztere gilt von Versuchen, ein Acetylderivat darzustellen.

Zu diesen Unterschieden von Merochinen kommt noch die Unfähigkeit des β -Isomerochinen, einen Äthylester zu liefern. Das zum dicken Syrup gedampfte Chlorhydrat wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit Salzsäuregas gesättigt, nach längerem Kochen am Rückflusskühler im Vacuum abdestilliert, von neuem esterifiziert und im Vacuum abdestilliert und hierauf einer fractionierten Fällung durch Äther unterzogen. Alle Fractionen blieben amorph, auch beim Anregen mit der Salzsäureverbindung von Merochinenäthylester.

¹ Berl. Ber., 27, 904.

Auf Zusatz von Goldchlorid fiel aber ein bald erstarrendes Chloraurat aus, das, aus Alkohol umkrystallisiert, in Form, Löslichkeit, Schmelzpunkt, sowie Zusammensetzung zeigte, dass unverändertes Ausgangsmaterial vorliegt.

0.3258 g gaben 0.2573 g CO_2 , 0.0829 g H_2O und 0.1268 g Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{AuCl}_4\text{H}$	Gefunden
C	21.31	21.53
H	3.15	2.82
Au	38.87	39.91

Wird das Goldsalz des β -Isomerochinens für sich erhitzt, so zersetzt es sich unter Abscheidung von Dämpfen, deren Geruch dem der Zersetzungsproducte von Cincholoiponsäure und Cincholoipon gleich ist. Mit Zinkstaub innig gemischt erhitzt, trat ein gleichzeitig an Pyridin und Chinolin erinnernder Geruch auf.

Bei Versuchen, das Chlorhydrat durch Erhitzen mit Sublimat in Pyridinderivate überzuführen, so wie Königs es beim Merochin gelungen ist, explodierten zu wiederholtenmalen die Einschmelzröhren, und Substanzmangel verhinderte die Wiederholung der Versuche.

So wenig dieses β -Isomerochinen aus all den angeführten Gründen genauer untersucht und in seinen Beziehungen zu dem gewöhnlichen Merochinen aufgeklärt werden konnte, so ist denn doch das sicher, dass die zwei Verbindungen verschieden sind, und dadurch ist festgestellt, dass bei der Verwandlung des Cinchonins in β -Isocinchonin die sogenannte zweite Hälfte des Molecüls eine Umlagerung erfährt. Ob diese nur geometrisch oder auch structurell vor sich geht, ist vorläufig unsicher. Bemerkenswert ist, dass das β -Isomerochinen und deshalb auch die »zweite Hälfte« des β -Isocinchonins optisch activ ist.

Aus im Vorstehenden ersichtlichen experimentellen Gründen musste zur Bestimmung des Drehungsvermögens es genügen, das Goldsalz, beziehlich die aus diesem entstehende

Lösung des Chlorhydrates, zu verwenden. Da beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff mitunter eine Rothfärbung eintritt, welche die Flüssigkeit nahezu undurchsichtig macht, geschah die Zersetzung des Golddoppelsalzes mit schwefliger Säure. 3 g des Doppelsalzes wurden mit wässriger schwefliger Säure zerlegt und auf 30 cm^3 gebracht. Im 10 cm -Rohr zeigte sich dann eine Ablenkung von $-2 \cdot 20^\circ$.

Über α - und β -Isocinchonin

von

Zd. H. Skraup, w. M. k. Akad. und **R. Zwerger**.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1900.)

Die Constitution der Basen, welche wie α - und β -Isocinchonin, Allocinchonin, δ - und ϵ -Cinchonin, Tautocinchonin sich durch Umlagerung des Cinchonins bilden, ist unbekannt. Die Leichtigkeit, mit welcher sie aus dem Cinchonin entstehen und ineinander übergeführt werden können, lässt nur darauf schließen, dass sie der des Cinchonins ähnlich sein dürfte, vielleicht gar nur geometrische Unterschiede bestehen.

Außerdem ist für einzelne Basen die Reihenfolge festgestellt, in welcher sie aus dem Cinchonin entstehen, sie also von ihm immer mehr unterschieden sein werden; und speciell für α - und β -Isocinchonin gilt, dass das Cinchonin vorerst in α - und dieses dann erst in β -Isocinchonin umgewandelt wird, so bei der Einwirkung von Schwefelsäure. Hierüber soll bei einer anderen Gelegenheit berichtet werden.¹

Die Feststellung des Isomerieverhältnisses dürfte auch für die structurelle Constitution von Cinchonin und Chinin etc. nicht ohne Interesse sein, sicher aber große Bedeutung gewinnen, wenn es sich darum handelt, die stereochemischen Eigenthümlichkeiten der Chinabasen festzustellen.

¹ O. Hesse hat die Ansicht vertreten, dass α - beziehlich β -Isocinchonin aus verschiedenen Alkaloiden entstanden, welche im käuflichen Cinchoninsulfate vorhanden wären. Hierüber fehlen mir Erfahrungen, sicher ist aber, dass diese Ansicht zur Erklärung nicht ausreicht, denn ein und dasselbe Präparat geht mit Schwefelsäure behandelt, vorerst so gut wie ausschließlich in α -Isocinchonin über, welches bei weiterer Einwirkung an Menge abnimmt, indem gleichzeitig immer größere Mengen von β -Isocinchonin auftreten.

Aus diesen Gründen ist im hiesigen chemischen Institute die genauere Untersuchung der eingangs erwähnten Isomeren des Cinchonins in Angriff gekommen.

α - und β -Isocinchonin, die leichter zugänglich sind, haben nun gezeigt, dass sie ebenso wie das Cinchonin Jodwasserstoff zu addieren vermögen, in denselben also mit demselben Rechte wie im Cinchonin eine Doppelbindung anzunehmen ist. Und da weiter α - und β -Isocinchonin, mit Kaliumpermanganat oxydiert, ebenso wie Cinchonin von flüchtigen Säuren nur Ameisensäure liefern, dürfte in beiden die Vinylgruppe mit derselben Sicherheit anzunehmen sein wie im Cinchonin.¹

Die Additionsproducte aus α - und β -Isocinchonin und Jodwasserstoff $C_{19}H_{23}JN_2O(HJ)_2$ haben nicht nur dieselbe Zusammensetzung wie das des Cinchonins, sondern sie sind mit diesem auch vollständig identisch, und der einzige Unterschied, der in dieser Beziehung besteht, ist, dass die Addition beim α - und β -Isocinchonin langsamer erfolgt wie bei Cinchonin.

Die Identität der drei additionellen Verbindungen geht nicht nur aus der Übereinstimmung in allen physikalischen Eigenschaften der Salze $C_{19}H_{23}JN_2O \cdot (HJ)_2$ und der freien Basen $C_{19}H_{23}JN_2O$, sondern auch daraus hervor, dass bei Wiederabspaltung von Jodwasserstoffsäure qualitativ und quantitativ dieselben jodfreien Basen entstehen, das sind in allen drei Fällen α -Isocinchonin und Allocinchonin.

Man kann daher β -Isocinchonin durch Vermittelung der additionellen Hydrojodverbindung in α -Isocinchonin verwandeln, welcher Übergang bisher nicht bewerkstelligt worden war.

Während α - und β -Isocinchonin geradeso wie Cinchonin Halogenwasserstoff zu addiren vermögen, unterscheiden sich die Basen vom Cinchonin in einer anderen Richtung wesentlich.

Das Cinchonin hat das Sauerstoffatom als Hydroxyl angeordnet, denn es kann acetyliert und benzoylet werden; es

¹ Obzwar keine Thatsachen bekannt geworden sind, welche die Annahme einer Vinylgruppe direct unsicher machen, bietet sie doch Auffallendes. Es ist vorläufig ganz unerklärbar, wieso durch Addition und Wiederabspaltung von Halogenwasserstoff so verschiedene isomere Basen entstehen. Unbekannte räumliche Einflüsse zur Erklärung heranziehen zu wollen, hieße eben nichts erklären.

tauscht, mit Phosphorpentachlorid behandelt, ein OH gegen ein Cl aus. Wie wir gefunden haben, reagiert das Cinchonin auch mit Phenylisocyanat mit Leichtigkeit und in normaler Art unter Bildung eines Urethans.

Beim α - und β -Isocinchonin haben die genannten Reactionen sämmtlich versagt, und der Nachweis des Hydroxyls ist daher nicht erbracht.

Andererseits haben die zwei Basen auch nicht Ketoneigenschaften, denn sie reagieren nicht mit Phenylhydrazin, und dadurch ist auch erwiesen, dass die Umwandlung von Cinchonin in jene ein Vorgang anderer Art ist wie die in Cinchonin, welches letzteres ein Keton ist.

Dafür besitzen sie die Fähigkeit, gleich dem Cinchonin beim Schmelzen des sauren Sulfates zu isomerisieren. Beim Cinchonin ist dieser Übergang im wesentlichen die Verwandlung des Hydroxylsauerstoffs in Ketosauerstoff, wie aus den Untersuchungen von v. Miller und Rohde¹ hervorgeht. Wie der eine von uns schon früher nachgewiesen hatte, tritt jener aber nur dann ein, wenn das Hydroxyl beweglich, d. h. ein Wasserstoff nicht durch Radicale ersetzt ist, denn Benzoylcinchonin lässt sich durch Erhitzen nicht in Benzoylcinchonin überführen, sondern bleibt unverändert.²

In welcher Weise die analoge Verwandlung von α - und β -Isocinchonin zu deuten wäre, ist vorläufig schwer zu entscheiden, da sehr bemerkenswerte Unterschiede bestehen. Abgesehen davon, dass die Existenz der Hydroxylgruppe in beiden Alkaloiden sehr fraglich, zum mindesten unsicher ist, unterscheiden sich auch die aus ihnen bei der Umlagerung entstehenden Basen untereinander und vom Cinchonin sehr wesentlich.

Das α -Isocinchonin geht gleichzeitig in zwei Basen über, das β -Isocinchonin nur in eine. Von den zwei aus Isocinchonin entstehenden besitzt die in überwiegender Menge entstehende Ketoncharakter, die andere nicht, und der aus β -Isocinchonin entstehenden geht die Eigenschaft eines Ketons ab.

¹ Berl. Ber., 28, 1064, 27, 1187 und 1279.

² Monatshefte für Chemie, 1895, 167.

Wie wir gefunden haben, wird durch die Dauer des Erhitzens weder an dem Charakter, noch an den Mengen der Basen etwas geändert; sie sind also nur von der Natur des Ausgangsmateriales abhängig.

Und wenn man in Betracht zieht, dass das α -Isocinchonin, welches, wie aus den Bildungsverhältnissen hervorgeht, dem Cinchonin unzweifelhaft näher steht wie β -Isocinchonin, theilweise wenigstens ebenso wie das Cinchonin in eine Ketobase überzugehen vermag, drängt sich die Möglichkeit auf, dass man es trotz des Versagens der Hydroxylreactionen nur mit sterischen Unterschieden zu thun haben könnte, dass α - und β -Isocinchonin Hydroxylverbindungen wären, durch räumliche Verhältnisse aber die Functionierung der Hydroxylgruppen behindert ist und diese Störungen beim β -Isocinchonin noch größer sind als beim α -Isocinchonin. Und infolge dessen würde letzteres wenigstens die Fähigkeit haben, sich beim Erhitzen in eine Ketobase umzuwandeln, das β -Isocinchonin nicht mehr.

Ob diese Vermuthung richtig ist, kann selbstverständlich erst bestimmt werden, wenn über die Constitution entschieden ist; annähernde Aufschlüsse wird man aber von analogen Untersuchungen der anderen aus Cinchonin entstehenden Basen, wie Allocinchonin, erwarten können.

α - und β -Isocinchonin geben oxydiert ähnliche Producte wie Cinchonin.

Über die Oxydationsproducte des β -Isocinchonins erfolgt gleichzeitig eine besondere Mittheilung, über die des α -Isocinchonins soll bald berichtet werden, und an dieser Stelle sei darum nur kurz erwähnt, dass beide Basen neben Cinchoninsäure dem Merochinen ähnliche Producte liefern.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf α - und β -Isocinchonin.

Wie der eine von uns schon früher beschrieben hat,¹ nimmt α -Isocinchonin Jodwasserstoff in additioneller Bindung viel langsamer auf als unter gleichen Umständen Cinchonin.

Ähnliches haben wir beim β -Isocinchonin beobachtet.

¹ Monatshefte für Chemie, 1899, 614.

2.8 g des neutralen Chlorhydrates (bei 110° getrocknet) wurden in 15 cm³ entfärbter Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1.96, die mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt war, langsam und unter Schütteln eingetragen, und als alles gelöst war, in einem auf 25° erwärmten Thermostaten gebracht. Nach einer Stunde wurde auf das mehrfache Volumen Eis geworfen, wobei sich ein gelbes Krystallpulver abschied.

Dieses wurde aus 50% Alkohol umkrystallisiert, in dem es leichter löst als Trihydrojodcinchonin. Es fällt in gelben mikroskopischen Krystallkörnern aus.

0.2360 g, im Vacuum getrocknet, brauchten 8.25 g zehntelnormale Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (HJ)_2$	Gefunden
J.	46.13	44.36

Das Jodhydrat ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, scheidet, mit NH₃ zersetzt, unverändertes β -Isocinchonin ab und ist deshalb dessen zweifach jodwasserstoffsäures Salz.

Die Mutterlaugen, mit Ätzkali zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt, gaben nahezu quantitativ den Rest des angewendeten β -Isocinchonins wieder, welches als neutrales Chlorhydrat identifiziert wurde.

Zur Darstellung der additionellen Verbindung des α -Isocinchonins wurden 35 g des sauren jodwasserstoffsäuren Salzes mit der fünffachen Menge farbloser Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1.7 drei Stunden am Wasserbade erwärmt. Das Salz geht beim Umschütteln leicht in Lösung, nach kurzer Zeit beginnt dann die Abscheidung eines gelben Krystallpulvers, das an Menge allmählich zunimmt; die einmal umkrystallisierte Substanz wog 28 g. Die Krystalle sind ähnlich wie das »Trihydrojodcinchonin« in absolutem Alkohol sehr schwer, leichter in heißem Wasser, am besten in 50% Alkohol löslich. Von diesem braucht es in der Kälte etwa 51, in der Hitze 11 Theile.

Das zweimal umkrystallisierte Salz schmilzt bei 229 bis 230°, so wie das Trihydrojodcinchonin.

0·4489 g lufttrocken gewogen brauchten 19·54 cm³ zehntelnormale Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (HJ)_3$	Gefunden
J.	56·12	55·3

Das Salz scheidet, mit wenig Alkohol vermischt und dann mit starkem Ammoniak verrieben; die freie Base ab, die aus Alkohol umkrystallisiert, in feinen Prismen ausfällt, die dem Hydrojodcinchonin zum Verwechseln ähnlich sind und gleichzeitig mit diesen bei 162 bis 163° schmelzen. Bei gewöhnlicher Temperatur braucht die Base zur Lösung 57 Theile absoluten Alkohol.

Zur Überführung von β -Isocinchonin in die additionelle Verbindung wurden 25 g salzsaures Salz mit Ammoniak zerlegt, die Base in Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·7 erhitzt. Die Erscheinungen sind ähnlich wie beim α -Isocinchonin, nur erfolgt die Abscheidung in der Hitze später und spärlicher. Ausbeute 19 g. Die gelben Krystalle sind dem Trihydrojodcinchonin wiederum ganz ähnlich, schmelzen wieder bei 229 bis 230°, vom 50%-Alkohol brauchen sie in der Hize 10·8, in der Kälte 46 Theile.

0·4512 g lufttrockene Substanz brauchen 19·79 cm³ zehntelnormale Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
J.	56·12	55·65

Die aus dem Jodhydrate, wie beim α -Isocinchonin beschrieben ist, abgeschiedene Base schmilzt etwas niedriger wie die aus α -Isocinchonin, d. i. bei 154°, und ist auch in Alkohol etwas leichter löslich, d. i. 1:46. Dass aber die beiden Verbindungen doch identisch sind, geht aus ihrem gleichartigen Verhalten beim Kochen mit Kalilauge hervor.

Je 10 g von saurem jodwasserstoffsäuren αi -Hydrojodcinchonin und βi -Hydrojodcinchonin wurden mit 100 cm³ einer Lösung von 10 g Ätzkali in 50%-Alkohol am Rückflusskühler erhitzt. In beiden Fällen gieng die anfänglich abgeschiedene

Base nur langsam in Lösung. Nach 3 Stunden wurden 50 cm^3 einer 15%-Lösung von Ätzkali in absolutem Alkohol zugefügt und 2 Stunden weiter gekocht. Dann war alles in Lösung und die Basen jodfrei.

In beiden Fällen wurde der Alkohol durch Abdampfen verjagt, wobei ein von Öl durchsetzter Krystallbrei ausfiel, es wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther geschüttelt, der das Öl, nicht aber die Krystalle löste.

Der Ätherrückstand wurde mit Normal-Salzsäure neutralisiert. Das so erhaltene Neutralsalz krystallisierte bei beiden Versuchen nicht, enthielt also kein oder doch nur wenig β -Isocinchonin. Dagegen schied sich auf Zusatz von Salzsäure und Jodkalium ein gelbes Jodhydrat ab, welches in beiden Fällen nach dem Umkrystallisieren die charakteristischen Formen des α -Isocinchoninsalzes gab, und aus welchem das freie α -Isocinchonin in seinen charakteristischen Krystallen vom Schmelzpunkte 128 bis 129° erhalten wurde. In beiden Fällen ist also aus der additionellen Verbindung α -Isocinchonin abgespalten worden. Die Mutterlaugen des Salzes, mit Äther und Ammoniak zersetzt, schieden abermals etwas schwerlösliche Base ab, die mit der früher schon erhaltenen vereinigt wurde. Die hierbei in kleiner Menge in Äther übergegangene Base mit Salzsäure neutralisiert krystallisierte bei eintägigem Stehen wieder nicht, enthielt also keine erheblichen Mengen von β -Isocinchonin.

Die rohen ätherschwerlöslichen Basen zeigten den Schmelzpunkt 214 bis 216° (aus α -), beziehlich 215 bis 217° (aus β -Isocinchonin) und gaben, mit Schwefelsäure neutralisiert, die charakteristischen Krystallfäden von Allocinchoninsulfat. Dass solches vorliegt, zeigt auch die Löslichkeit in Wasser.

Sulfat aus dem Trihydrojodeinchonin, dargestellt aus dem α -Isocinchonin.

10·7347 g Lösung, bei 21° bereitet, hinterließen 0·0912 g. Löslichkeit 1 : 116.

Sulfat aus β -Isocinchonin.

13·3573 g hinterließen 0·1069 g. Löslichkeit 1 : 123.

Die aus den Sulfaten wieder abgeschiedenen Basen hatten ihren früheren Schmelzpunkt nicht geändert.

Die zwei additionellen Verbindungen aus α - und β -Isocinchonin geben daher, mit Kalilauge zerlegt, ganz dieselben Basen, und diese sind wiederum ganz die gleichen wie jene aus der additionellen Verbindung von Cinchonin, dem sogenannten Trihydrojodcinchonin $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_3$.

Auch quantitativ besteht kein merklicher Unterschied zwischen α - und β -Cinchonin, wie folgende Tabelle zeigt:

Aus 10 g der additionellen Verbindung von	Ätherrückstand braucht Cubik- centimeter N.HCl	UmkrySTALLI- sirtes Bijodhydrat	Ätherschwer- lösliche Base
α -Isocinchonin	7.1	1.56 g	2.26
β -Isocinchonin	5.8	1.10 g	2.04

Die zunächst folgenden Versuche sollten darüber Aufschluss geben, ob im α - und im β -Cinchonin ebenso wie im isomeren Cinchonin der Sauerstoff als Hydroxyl gebunden ist.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Um die experimentellen Bedingungen der Reaction besser kennen zu lernen, wurde vorerst nach den Angaben von Königs¹ das Chlorid des gewöhnlichen Cinchonins dargestellt.

Das Gemisch von Cinchoninchlorhydrat, Phosphorpentachlorid und Chloroform gibt beim Erhitzen ziemlich lebhaft Salzsäureentwicklung, die nach einer halben Stunde sehr wesentlich nachlässt. Nach eineinhalbstündigem Kochen zeigte sich noch unverändertes Cinchonin, nach einer weiteren Stunde aber nicht mehr. Als nach den von Königs mitgetheilten Vorschriften die Abscheidung des Cinchoninchlorids in krySTALLISIRTEM Zustande versucht wurde, misslang sie auch dann, als die Fällung der Substanz durch Ammoniak fractionell geschah und die einzelnen Fractionen verwendet wurden. Selbst das Impfen mit Krystallen, die wir der Freundlichkeit des Herrn Prof. Königs verdanken, blieb unter den verschiedensten Verhältnissen ohne Erfolg.

Dagegen erhielten wir sofort und ohne besondere Vorsicht Krystallisationen, als die Rohbase vorher im Wege des neutralen Chlorhydrates gereinigt wurde.

¹ Berl. Ber., 25, 1545.

Da über die Salze des Cinchoninchlorids keine Angaben vorliegen, sei erwähnt, dass das neutrale salzsaure und salpetersaure Salz leicht krystallisieren. Sie entstehen durch Zusatz der Säure zur alkoholischen Lösung der Base bis zur schwach sauren Reaction und krystallisieren sofort beim Eindunsten. Das saure Chlorhydrat und das neutrale Sulfat krystallisierten dagegen nicht. Das Quecksilberdoppelsalz fällt harzig und scheidet sich auch aus der Lösung in Salzsäure wieder ölig aus.

Das neutrale Chlorhydrat erhielt man sehr leicht, als 25 g des nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbliebenen rohen Cinchoninchlorids mit wenig absolutem Alkohol angerührt und mit 30 g 8·5% alkoholischer Salzsäure versetzt wurde. Es schieden sich sofort 24 g als erste Krystallisation aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, in Form von ganz feinen, verfilzten Nadelchen von rein weißer Farbe erschienen. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol. Wenn die Mutterlaugen eingedampft nicht mehr krystallisieren, werden sie auf freie Base verarbeitet und diese in eben beschriebener Art von neuem in krystallisierendes Salz verwandelt. Das bei 100° getrocknete Salz verfärbt sich bei 211° und schmilzt bei 213 bis 214°.

Das Salz verliert beim Trocknen im Exsiccator so gut wie nichts an Gewicht.

0·4996 g Substanz, im Exsiccator getrocknet, brauchen, nach Volhard titriert, 14·0 cm^3 zehntelnormaler Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$	Gefunden
HCl	10·44	10·22

8 g des salzsauren Salzes wurden nun mit 40 cm^3 25% Alkohols übergossen, bis zur Lösung gelinde erwärmt und nach dem Erkalten mit Ammoniak versetzt. Es erfolgte sofort Krystallisation.

Ein Theil wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, ein anderer Theil derart, dass in Benzol gelöst und mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt wurde. Beide Krystallisationen hatten den Schmelzpunkt von 82°, der sich bei

weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte, während Königs (Berl. Ber., 14, 1854) den Schmelzpunkt mit 72° angibt. Diese Differenz klärte sich in der unerwarteten Weise auf, dass der Schmelzpunkt der Substanz bei 82° liegt, wenn sie lufttrocken ist, aber bei 72° , wie Königs angegeben, wenn sie im Exsiccator getrocknet ist. Bei dem Präparate, das wir Prof. Königs verdanken, fanden wir das gleiche Verhalten. In der That verliert die lufttrockene Verbindung im Exsiccator auch erheblich an Gewicht.

0.1968 g lufttrockene Substanz (aus verdünntem Alkohol) verliert beim Liegen im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure 0.0206 g an Gewicht. Ob der Gewichtsverlust von Wasser oder einer anderen Flüssigkeit herrührt, haben wir nicht untersucht.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Cl + 2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	10.33	10.46

Diese trockene Substanz nahm beim Liegen an der Luft unter geringer Gewichtszunahme wieder Wasser auf, jedoch, da sie oberflächlich zerfloss und eine harte Kruste über den unteren Partien bildete, wurde zu diesen der weitere Zutritt von Feuchtigkeit verhindert, und es erfolgte dann keine weitere Gewichtszunahme.

Dass krystallwasserhaltige Substanzen niedriger schmelzen als im entwässerten Zustande, kommt sehr häufig vor; uns ist aber nicht erinnerlich, dass das Gegentheil, wie wir es hier beobachtet haben, schon beschrieben ist.

Schließlich wurde auch noch das Drehungsvermögen der Base bestimmt, welches nicht bekannt ist.

0.1500 g lufttrockener Substanz wurden im 25 cm³-Kölbchen in absolutem Alkohol gelöst. Das Gewicht der Lösung betrug 20.3070 g. Hieraus berechnet sich der Procentgehalt der Lösung zu $p = 7.3865$. Die Dichte der Lösung, gemessen im Sprengel'schen Pyknometer, betrug $d_4^{20} = 0.81832$.

Die Polarisation selbst wurde im Lippich'schen Halbschattenapparate bei 20° ausgeführt. Bei einer Rohrlänge von 99.773 cm wurde ein Winkel von $+2.925^\circ$ abgelesen. Daher

$$[\alpha]_D = +48.77^\circ.$$

Dann wurde noch durch Mischen gleicher Volumtheile der Lösung und von absolutem Alkohol bei $c=3$ abgelesen: $\alpha = 1.450^\circ$, hieraus berechnet $[\alpha]_D = +48.44^\circ$.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α -Isocinchonin.

Diese nahmen wir in ähnlicher Weise vor wie W. J. Comstock und W. Königs¹ es für das Cinchonin beschrieben haben, anfänglich unter Verdünnung mit Chloroform, später, als eine Einwirkung nicht eintrat, unter Verdünnung mit Phosphoroxychlorid. 20 g Base wurden in 270 g trockenen Chloroform gelöst und zu mit Chloroform überschichtetem, feingepulvertem Phosphorpentachlorid (30 g) gefügt; die Masse erwärmte sich schwach und wurde dann im Wasserbade im gelinden Sieden erhalten. Nach 20 Minuten begann die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers. Die aus einer Probe abgeschiedene Substanz gab das charakteristische schwerlösliche, saure Jodhydrat, wie unverändertes α -Isocinchonin, und nach einer Stunde weiteren Erhitzens war in einer Probe eine Abnahme dieses Salzes nicht zu bemerken. Da nicht ausgeschlossen war, dass das Chlorid des α -Isocinchonins auch ein schwerlösliches Dijodhydrat geben konnte, wurde auf Eis geworfen und wie bei Darstellung des Cinchoninchlorids die Basen abgeschieden, in ätherische Lösungen gebracht und diese mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach theilweisem Abdestillieren krystallisierten beim Reiben mit dem Glasstabe 10.1 g aus, die sich als unverändertes α -Isocinchonin erwiesen. Die ätherische Mutterlauge dieser ersten Krystallisation wurde fast vollständig abgedampft und mit Salzsäure und Jodkalium versetzt. Hierbei wurden 10.4 g saures Jodhydrat des α -Isocinchonins erhalten, entsprechend 5.6 g Base. Die Mutterlauge des Salzes wurde mit Ammoniak und Äther geschüttelt, wobei alles in Lösung gieng, und die Base mit Salzsäure neutralisiert. Das neutrale Chlorhydrat fiel schwerlöslich aus und zeigte einen Schmelzpunkt von 206° ; die Base, daraus abgeschieden, krystallisierte aus Äther und schmolz bei 182° , war aber so gut wie chlorfrei. Die Mutterlauge dieses Chlorhydrates gab, nochmals mit Äther

¹ Berl. Ber., 25, 1545.

und Ammoniak zerlegt, 0.22 g Base, die ein schwerlösliches Dijodhydrat vom Aussehen des α -Isocinchoninsalzes gab.

Die einzelnen Fractionen von wiedergewonnenem α -Isocinchonin geben, mit Kalk geglüht, keine oder nur höchst schwache Chlorreaction. Demnach ist ein kleiner Theil des α -Isocinchonins in eine andere, höher schmelzende Base verwandelt worden, ein Chlorid entstand aber nicht.

Bei einem zweiten Versuche wurde statt der freien Base das neutrale Chlorhydrat verwendet, das schon Hesse¹ beschrieben hat. Statt des von Hesse mit 2 Molecülen gefundenen Krystallwassergehaltes fanden wir 3 Molecüle.

0.2655 g Substanz verloren bei 105° 0.0370 cm³ H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HCl) + 3H_2O$	Gefunden
3H ₂ O	14.05	13.95

Das trockene Salz ist leicht löslich in Chloroform, Wasser und Alkohol.

15 g des bei 110° getrockneten Salzes (= 13.3 g Base) und 30 g Phosphorpentachlorid wurden in 100 g Chloroform gelöst in Reaction gesetzt und diesmal 12 Stunden unter Rückfluss gekocht, dann wieder auf Eis gegossen, wobei im Kolben ein geringer Theil eines in verdünnter Salzsäure unlöslichen Harzes zurückblieb. Die ätherische Lösung der wie beim ersten Versuche abgeschiedenen Basen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und abdestilliert, gab wiederum Krystalle (7.9), die einen Schmelzpunkt von 125.5° und mit Kalk geglüht nur schwache Chlorreaction zeigten, demnach α -Isocinchonin waren. Die ätherische Mutterlauge enthielt nach dem Ergebnisse der Titration mit Salzsäure 2.5 g Base und gab mit Salzsäure und Jodkalium Krystalle, die identisch mit jenen von α -Isocinchonindijodhydrat sind. Es war also auch diesmal die Chlorierung nicht eingetreten.

Da nun auch dieser Versuch zu keinem Ziele führte, so wurde noch ein solcher mit Phosphoroxychlorid statt Chloro-

¹ Annalen, 276, 93.

form als Verdünnungsmittel gemacht und als Ausgangsmaterial saures salzsaures α -Isocinchonin verwendet. Dieses bisher nicht beschriebene Salz hinterbleibt aus Wasser oder Alkohol stets syrupös, es kann aber in folgender Weise ohne Schwierigkeit krystallisiert erhalten werden.

Saures salzsaures α -Isocinchonin. 10 g der Base wurden in absolutem Alkohol gelöst und sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas unter Kühlung eingeleitet, bis die Flüssigkeit stark rauchte. Wird dann natriumtrockener Äther zugefügt, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt, so scheidet sich ein Öl ab, das durch Kratzen mit dem Glasstabe bald krystallinisch wird und sich leicht absaugen und mit Äther waschen lässt.

Das exsiccatorrockene Salz löst sich in ganz absolutem Alkohol schwer, selbst beim Kochen (1 g etwa in 20 Theilen), leicht aber in wasserhaltigem. Schlämmt man etwa 0.5 g mit 1 cm^3 Alkohol an und fügt nur 2 Tropfen Wasser hinzu, so geht die Substanz vollkommen in Lösung, kann aber durch Zusatz von Äther leicht wieder gefällt werden. Die aus heißem Alkohol beim Erkalten erhaltenen Krystalle stellen, unter dem Mikroskope betrachtet, kurze gedrungene Prismen dar, die nach etwa 10 Minuten Liegens am Objectträger größtentheils zerfließen. Rings um den Tropfen bildet sich ein Hof stengeliger Krystalle, die an Länge noch allmählich zunehmen. Krystalle von diesem letzteren Habitus, allerdings meist als kürzere Bruchstücke der langen, werden direct bei der Fällung der alkoholischen Lösung mit Äther erhalten, und diese sind dann auch luftbeständig und ändern ihre Form nicht mehr. Die aus absolutem Alkohol krystallisierte Substanz ist daher entweder krystallwasserfrei oder -ärmer als die mit Äther gefällten. Ob Krystallwasser oder Krystallalkohol vorliegt, wurde nicht untersucht.

0.2442 g umkrystallisierte Substanz verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0.0377 g.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (HCl)_2 + 4H_2O$	Gefunden
4H ₂ O.....	16.41	15.44
Chemie Heft Nr. 6.		39

weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte, während Königs (Berl. Ber., 14, 1854) den Schmelzpunkt mit 72° angibt. Diese Differenz klärte sich in der unerwarteten Weise auf, dass der Schmelzpunkt der Substanz bei 82° liegt, wenn sie lufttrocken ist, aber bei 72° , wie Königs angegeben, wenn sie im Exsiccator getrocknet ist. Bei dem Präparate, das wir Prof. Königs verdanken, fanden wir das gleiche Verhalten. In der That verliert die lufttrockene Verbindung im Exsiccator auch erheblich an Gewicht.

0.1968 g lufttrockene Substanz (aus verdünntem Alkohol) verliert beim Liegen im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure 0.0206 g an Gewicht. Ob der Gewichtsverlust von Wasser oder einer anderen Flüssigkeit herrührt, haben wir nicht untersucht.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Cl + 2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	10.33	10.46

Diese trockene Substanz nahm beim Liegen an der Luft unter geringer Gewichtszunahme wieder Wasser auf, jedoch, da sie oberflächlich zerfloss und eine harte Kruste über den unteren Partien bildete, wurde zu diesen der weitere Zutritt von Feuchtigkeit verhindert, und es erfolgte dann keine weitere Gewichtszunahme.

Dass krystallwasserhaltige Substanzen niedriger schmelzen als im entwässerten Zustande, kommt sehr häufig vor; uns ist aber nicht erinnerlich, dass das Gegentheil, wie wir es hier beobachtet haben, schon beschrieben ist.

Schließlich wurde auch noch das Drehungsvermögen der Base bestimmt, welches nicht bekannt ist.

0.1500 g lufttrockener Substanz wurden im 25 cm^3 -Kölbchen in absolutem Alkohol gelöst. Das Gewicht der Lösung betrug 20.3070 g. Hieraus berechnet sich der Procentgehalt der Lösung zu $p = 7.3865$. Die Dichte der Lösung, gemessen im Sprengel'schen Pyknometer, betrug $d_4^{20} = 0.81832$.

Die Polarisation selbst wurde im Lippich'schen Halbschattenapparate bei 20° ausgeführt. Bei einer Rohrlänge von 99.773 cm wurde ein Winkel von $+2.925^\circ$ abgelesen. Daher

$$[\alpha]_D = +48.77^\circ.$$

Dann wurde noch durch Mischen gleicher Volumtheile der Lösung und von absolutem Alkohol bei $c=3$ abgelesen: $\alpha = 1.450^\circ$, hieraus berechnet $[\alpha]_D = +48.44^\circ$.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α -Isocinchonin.

Diese nahmen wir in ähnlicher Weise vor wie W. J. Comstock und W. Königs¹ es für das Cinchonin beschrieben haben, anfänglich unter Verdünnung mit Chloroform, später, als eine Einwirkung nicht eintrat, unter Verdünnung mit Phosphoroxychlorid. 20 g Base wurden in 270 g trockenen Chloroform gelöst und zu mit Chloroform überschichtetem, feingepulvertem Phosphorpentachlorid (30 g) gefügt; die Masse erwärmte sich schwach und wurde dann im Wasserbade im gelinden Sieden erhalten. Nach 20 Minuten begann die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers. Die aus einer Probe abgeschiedene Substanz gab das charakteristische schwerlösliche, saure Jodhydrat, wie unverändertes α -Isocinchonin, und nach einer Stunde weiteren Erhitzens war in einer Probe eine Abnahme dieses Salzes nicht zu bemerken. Da nicht ausgeschlossen war, dass das Chlorid des α -Isocinchonins auch ein schwerlösliches Dijodhydrat geben konnte, wurde auf Eis geworfen und wie bei Darstellung des Cinchoninchlorids die Basen abgeschieden, in ätherische Lösungen gebracht und diese mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach theilweisem Abdestillieren krystallisierten beim Reiben mit dem Glasstabe 10.1 g aus, die sich als unverändertes α -Isocinchonin erwiesen. Die ätherische Mutterlauge dieser ersten Krystallisation wurde fast vollständig abgedampft und mit Salzsäure und Jodkalium versetzt. Hierbei wurden 10.4 g saures Jodhydrat des α -Isocinchonins erhalten, entsprechend 5.6 g Base. Die Mutterlauge des Salzes wurde mit Ammoniak und Äther geschüttelt, wobei alles in Lösung gieng, und die Base mit Salzsäure neutralisiert. Das neutrale Chlorhydrat fiel schwerlöslich aus und zeigte einen Schmelzpunkt von 206° ; die Base, daraus abgeschieden, krystallisierte aus Äther und schmolz bei 182° , war aber so gut wie chlorfrei. Die Mutterlauge dieses Chlorhydrates gab, nochmals mit Äther

¹ Berl. Ber., 25, 1545.

und Ammoniak zerlegt, 0.22 g Base, die ein schwerlösliches Dijodhydrat vom Aussehen des α -Isocinchoninsalzes gab.

Die einzelnen Fractionen von wiedergewonnenem α -Isocinchonin geben, mit Kalk geglüht, keine oder nur höchst schwache Chlorreaction. Demnach ist ein kleiner Theil des α -Isocinchonins in eine andere, höher schmelzende Base verwandelt worden, ein Chlorid entstand aber nicht.

Bei einem zweiten Versuche wurde statt der freien Base das neutrale Chlorhydrat verwendet, das schon Hesse¹ beschrieben hat. Statt des von Hesse mit 2 Moleculen gefundenen Krystallwassergehaltes fanden wir 3 Molecüle.

0.2655 g Substanz verloren bei 105° 0.0370 cm³ H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HCl)+3H_2O$	Gefunden
3 H ₂ O	14.05	13.95

Das trockene Salz ist leicht löslich in Chloroform, Wasser und Alkohol.

15 g des bei 110° getrockneten Salzes (= 13.3 g Base) und 30 g Phosphorpentachlorid wurden in 100 g Chloroform gelöst in Reaction gesetzt und diesmal 12 Stunden unter Rückfluss gekocht, dann wieder auf Eis gegossen, wobei im Kolben ein geringer Theil eines in verdünnter Salzsäure unlöslichen Harzes zurückblieb. Die ätherische Lösung der wie beim ersten Versuche abgeschiedenen Basen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und abdestilliert, gab wiederum Krystalle (7.9), die einen Schmelzpunkt von 125.5° und mit Kalk geglüht nur schwache Chlorreaction zeigten, demnach α -Isocinchonin waren. Die ätherische Mutterlauge enthielt nach dem Ergebnisse der Titration mit Salzsäure 2.5 g Base und gab mit Salzsäure und Jodkalium Krystalle, die identisch mit jenen von α -Isocinchonindijodhydrat sind. Es war also auch diesmal die Chlorierung nicht eingetreten.

Da nun auch dieser Versuch zu keinem Ziele führte, so wurde noch ein solcher mit Phosphoroxychlorid statt Chloro-

¹ Annalen, 276, 93.

form als Verdünnungsmittel gemacht und als Ausgangsmaterial saures salzsaures α -Isocinchonin verwendet. Dieses bisher nicht beschriebene Salz hinterbleibt aus Wasser oder Alkohol stets syrupös, es kann aber in folgender Weise ohne Schwierigkeit krystallisiert erhalten werden.

Saures salzsaures α -Isocinchonin. 10 g der Base wurden in absolutem Alkohol gelöst und sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas unter Kühlung eingeleitet, bis die Flüssigkeit stark rauchte. Wird dann natriumtrockener Äther zugefügt, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt, so scheidet sich ein Öl ab, das durch Kratzen mit dem Glasstabe bald krystallinisch wird und sich leicht absaugen und mit Äther waschen lässt.

Das exsiccatorrockene Salz löst sich in ganz absolutem Alkohol schwer, selbst beim Kochen (1 g etwa in 20 Theilen), leicht aber in wasserhaltigem. Schlämmt man etwa 0.5 g mit 1 cm^3 Alkohol an und fügt nur 2 Tropfen Wasser hinzu, so geht die Substanz vollkommen in Lösung, kann aber durch Zusatz von Äther leicht wieder gefällt werden. Die aus heißem Alkohol beim Erkalten erhaltenen Krystalle stellen, unter dem Mikroskope betrachtet, kurze gedrungene Prismen dar, die nach etwa 10 Minuten Liegens am Objectträger größtentheils zerfließen. Rings um den Tropfen bildet sich ein Hof stengeliger Krystalle, die an Länge noch allmählich zunehmen. Krystalle von diesem letzteren Habitus, allerdings meist als kürzere Bruchstücke der langen, werden direct bei der Fällung der alkoholischen Lösung mit Äther erhalten, und diese sind dann auch luftbeständig und ändern ihre Form nicht mehr. Die aus absolutem Alkohol krystallisierte Substanz ist daher entweder krystallwasserfrei oder -ärmer als die mit Äther gefällten. Ob Krystallwasser oder Krystallalkohol vorliegt, wurde nicht untersucht.

0.2442 g umkrystallisierte Substanz verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0.0377 g.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (HCl)_2 + 4H_2O$	Gefunden
4H ₂ O.....	16.41	15.44
Chemie Heft Nr. 6.		39

0.2065 g vacuumtrockene Substanz brauchen 11.0 cm³ zehntelnormaler Ag-Lösung.

In 100 Theilen.

	Berechnet für <u>C₁₉H₂₂N₂O(HCl)₂</u>	<u>Gefunden</u>
2 Cl	19.31	18.88

6.5 g dieses sauren Chlorhydrates, das im Vacuum getrocknet war, entsprechend 5.2 g Base, wurde mit 8 g Phosphorpentachlorid in der Reibschale zusammengerieben, wobei unter Entwicklung von Salzsäure Verflüssigung der Masse eintrat,¹ dann in 40 g Phosphoroxychlorid aufgeschlämmt und hierauf durch 14 Stunden im Wasserbade bei 60° erhalten. Die Reaktionsmasse, die aus einer weißen Ausscheidung und einer gelblichen Flüssigkeit bestand, wurde auf Schnee gegossen und wie bei den früher beschriebenen Versuchen verarbeitet. Auch hier wurde α -Isocinchonin vom Schmelzpunkte 127° (1.95 g) und in der ätherischen Mutterlauge weitere 1.5 g Base wiedergewonnen, die als Jodhydrat charakterisiert wurden.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β -Isocinchonin.

Dieselbe wurde nur auf eine Art, die auch negativ verlief, versucht. 4.2 g des neutralen Chlorhydrates, das bei 110° getrocknet war und 3.7 g Base entspricht, wurden mit 5.6 g Phosphorpentachlorid zusammengerieben, wobei sich die Mischung nicht verflüssigte, und nach Zusatz von 28.0 g Phosphoroxychlorid durch 8 Stunden bei 60° erhalten. In Äther giengen nach dem Ergebnisse der Titration 3.2 g Base über, die ein schwerlösliches neutrales Chlorhydrat lieferten. Die aus diesem abgeschiedene Base schmolz bei 127.5°. Es ist also nicht zu zweifeln, dass auch hier wieder das Ausgangsmaterial zurückerhalten worden war.

α - und β -Isocinchonin bleiben daher unter Umständen, unter welchen Cinchonin leicht ein Chlorid liefert, unverändert.

¹ Das saure Chlorhydrat scheint im Vacuum sein Krystallwasser nicht vollständig zu verlieren, wie ja die zu niedrig ausgefallene Chlorbestimmung andeutet.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α - und β -Isocinchonin.

Nach O. Hesse¹ gehen Cinchonin und auch andere der Chinaalkaloide beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in acetylierte Basen über, die durch Ammoniak unverändert abgeschieden und in Äther aufgenommen werden können.

In derselben Weise haben wir α - und β -Isocinchonin zu acetylieren versucht.

Es wurde je 1 g der Basen mit 10 g Anhydrid im Wasserbade auf etwa 95° durch 5 Stunden erhalten, dann das Anhydrid abgedunstet und der syrupöse Rückstand mit Alkohol übergossen. Dieser wurde nochmals so weit eingedunstet, dass die Masse eben noch leichtflüssig blieb, dann auf Schnee gegossen, mit Äther überschichtet und so viel Sodalösung zugegeben, dass ein einfallender Tropfen nach vorhergegangenen Durchschütteln mit Äther keinen Niederschlag mehr erzeugte und die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagierte. Der ätherische Auszug wurde nach dem Trocknen mit geglühtem Glaubersalz auf ein geringes Volum abdestilliert und ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Es krystallisieren daraus die Basen in ihren charakteristischen Formen. Von α -Isocinchonin wurde 0.8 g zurück erhalten, von β -Isocinchonin 0.7 g. Nach dem Umkrystallisieren aus trockenem Äther schmolz das α -Isocinchonin bei 125°, das β -Isocinchonin bei 124°.

Außerdem wurde noch ein Theil der Basen ins Dihydrat, beziehungsweise neutrale Chlorhydrat verwandelt, die gleichfalls die charakteristischen Formen zeigten.

Es tritt also unter Umständen, unter welchen Cinchonin leicht acetyliert wird, abermals keine Reaction ein.

Höhere Temperatur haben wir nicht angewendet, da bei dieser voraussichtlich Umlagerung eintreten wird, nachdem Wright und Beckett bei Chinin und Chinidin² solche wahrgenommen haben.

¹ Liebigs Annalen, 205, 315.

² Jahresber. für Chemie, 1876, 813.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf α -Isocinchonin.

Diese wurde auf dieselbe Weise vorgenommen, wie sie der eine von uns beim Cinchonin beschrieben hat.¹ Demgemäß wurden 3 Theile Base in 6 Theilen Benzol gelöst und 5 Theile Benzoylchlorid zugefügt; die klare Lösung veränderte sich beim Schütteln nicht, insbesondere trat keine Erwärmung ein, wie es beim Cinchonin der Fall ist. Dann wurde das Kölbchen in ein auf 90° erwärmtes Bad getaucht; schon nach einigem Umschwenken bemerkt man die Ausscheidung eines krystallischen Körpers, die sich anfangs zusehends vermehrt, nach 2 Stunden aber nicht mehr fortschreitet. Nach dem Erkalten abgesaugt, wurde die Masse mit trockenem Äther angerührt, um das überschüssige Benzoylchlorid möglichst zu entfernen, nochmals abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Die trockene Substanz wiegt jetzt 1.4 Theile.

Die Substanz ist neutrales chlorwasserstoffsäures α -Isocinchonin. Ein Theil wurde in wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und vorsichtig Sodalösung zugefügt, bis nach vorhergehendem Durchschütteln der folgende Tropfen keine Trübung mehr erzeugte. Der Ätherrückstand, mit alkoholischer Ätzkalilösung zur Verseifung des eben gebildeten Benzoylproductes gekocht, gab, eingedampft, mit HCl übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt, keine Benzoessäure. Da möglicherweise schon anfangs durch die Natriumcarbonatlösung das Benzoylproduct hätte verseift werden können, wurde auch diese Lösung auf Benzoessäure geprüft, doch ebenfalls ohne Erfolg.

Dagegen wurde aus einem anderen Theile der Ätherlösung mit Leichtigkeit krystallisiertes α -Isocinchonin vom Schmelzpunkte 126° und das charakteristische Dijodhydrat erhalten. Dass das sogenannte neutrale Chlorhydrat vorliegt, ergab die Analyse. Hiebei wurde die Substanz als nahezu wasserfrei befunden, denn:

0.2887 g verloren im Vacuum 0.0045 g, bei 100° nichts mehr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HCl) + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
H ₂ O	2.65	1.56

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 159.

0.2842 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0.1224 g Ag Cl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HCl)$	Gefunden
HCl	11.02	10.95

Da bei der Einwirkung des Benzoylchlorids Zutritt von Feuchtigkeit sorgfältig vermieden war und trotzdem nahezu die Hälfte der Base in das Chlorhydrat übergieng, war anzunehmen, dass der andere Theil mit dem Benzoylchlorid in Reaction getreten und dadurch die Salzsäure des in Benzol unlöslich abgeschiedenen Salzes gebildet worden war.

Um diesen letzteren zu fassen, wurde mit der doppelten Menge der Versuch wiederholt und die Mutterlauge der Krystallisation noch durch 8 Stunden weiter erhitzt; während dessen sich nur noch kleine Mengen ausschieden. Das erste Ausscheidungsproduct wog 3.2 g und entspricht 2.8 g Base, also etwa der Hälfte der angewandten (6.0).

Aus der die Hälfte des verwendeten α -Isocinchonins enthaltenden Flüssigkeit wurde durch ungemein langwieriges, fractioniertes Füllen mit Ligroin oder Äther und Wiederauflösen mit Benzol endlich ein Körper im Gewichte von 1.2 g erhalten, der gelb gefärbt war und unter dem Mikroskope undeutlich krystallinische Körner aufwies. Die Substanz enthält Chlor und dürfte nach dem Chlorgehalte (4.65%) ein Gemenge oder hochmolecular sein.

Mit alkoholischem Kali unter Rückfluss eine Stunde gekocht, spaltet sie Benzoesäure ab und gibt eine Base an Äther ab, die nicht krystallisiert und auch kein krystallisierendes Dijodhydrat bildet, daher kein α -Isocinchonin ist. Danach lässt sich mit Wahrscheinlichkeit schließen, dass das α -Isocinchonin mit Benzoylchlorid nicht in glatter Weise reagiert, sondern eine tiefergehende Zersetzung stattgefunden hat. Die gelb gefärbte Substanz ist nach ihren Reactionen ein Benzoylderivat, aber einer anderen Base als des α -Isocinchonins, und darum ist dieser Nachweis für das α -Isocinchonin belanglos.

Ganz Ähnliches haben wir beim β -Isocinchonin gefunden.

β -Isocinchonin und Benzoylchlorid.

6 g Base, 12 g Benzol und 10 g Benzoylchlorid wurden 8 Stunden am Wasserbade erwärmt. Es schied sich wieder eine Krystallisation ab (2·6 g), die neutrales salzsaures α -Isocinchonin ist und keine Benzoessäure enthält.

Aus dem benzolischen Filtrate dagegen gelang es wieder, durch fractioniertes Fälln mit Ligroin ein Product im Gewichte von 3·8 g zu erhalten, das, mit Kalilauge verseift, Benzoessäure liefert (Schmelzpunkt 121·5°) und eine nicht krystallisierende Substanz von schwach basischem Charakter, die bestimmt nicht β -Isocinchonin ist. Nachdem auch die Benzoylierung keinen Aufschluss gebracht hatte, wurde die

Einwirkung von Phenylisocyanat

versucht, die im allgemeinen bei der Diagnose von Hydroxylgruppen zuverlässig ist. Da sie beim Cinchonin bisher noch nicht versucht worden ist, so haben wir zuerst dieses in Angriff genommen.¹

Cinchonin. 3 g Cinchonin vom Schmelzpunkte 260°, aus mehrfach umkrystallisiertem Bisulfat, wurde feinst gepulvert mit 60 cm³ Benzol und 5 g Carbanil im Einschmelzrohre 7 Stunden im wallenden Wasserbade erhitzt, wobei endlich vollständige Lösung des Cinchonins eintrat. Die Flüssigkeit wurde im Vacuum abdestilliert, wobei das überschüssige Carbanil größtentheils mitübergieng. Der Destillationsrückstand ist ein hellgelber dickflüssiger Syrup, der, mit wenig Benzol aus dem Destillationskolben herausgespült, alsbald zu einem

¹ Um ein geeignetes Lösungsmittel für Cinchonin zu finden, wurden einige annähernde Löslichkeitsbestimmungen gemacht.

0·056 g Cinchonin lösen sich noch nicht in 15 cm³ siedenden Benzols. Löslichkeit also unter 1 : 400.

0·052 g Cinchonin brauchen 9 cm³ einer Mischung von gleichen Volumtheilen Benzol und Chloroform. Löslichkeit circa 1 : 200.

0·044 g Cinchonin lösen sich in 3 cm³ siedenden Xylols (Siedepunkt desselben 138 bis 139°). Löslichkeit circa 1 : 70.

0·0525 g brauchen 8 cm³ einer Mischung von Xylol und Chloroform zu gleichen Theilen zur Lösung. Löslichkeit 1 : 150.

krystallinen Magma erstarrt (3.2 g). Der Schmelzpunkt der abgesaugten Substanz liegt bei 195°, aus 50%-Alkohol umkrystallisiert steigt er auf 198° und bleibt daselbst bei nochmaligem Umkrystallisieren constant.

Das so erhaltene Urethan bildet große, dünne, leicht zerbrechliche Tafeln, welche unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol sind.

Zur Verbrennung kann man den lufttrockenen Körper verwenden, da derselbe weder im Vacuum, noch bei 100° an Gewicht verliert.

- I. 0.2113 g gaben 0.5840 g CO₂ und 0.1203 g H₂O.
- II. 0.1484 g gaben 0.4102 g CO₂ und 0.0868 g H₂O.
- III. 0.1332 g gaben 0.3670 g CO₂; (die Wasserbestimmung ist verunglückt).
- IV. 0.1714 g gaben 16.4 cm³ N bei 16° und 724 mm.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden			
	C ₂₆ H ₂₇ N ₃ O ₂	I	II	III.	IV
C	75.47	75.38	75.39	75.15	—
H	6.60	6.38	6.56	—	—
N	10.20	—	—	—	10.62

0.8 g des Urethans wurden im Rohre mit 8 cm³ Salzsäure (1:1) übergossen, wobei beim Schütteln unter Entwicklung von Gasbläschen (CO₂) vollständige Lösung eintrat, und dann bei 130° durch 2 Stunden erhitzt; beim Öffnen des Rohres war nur schwacher Druck merklich, mit Natronlauge im Überschuss versetzt, fällt ein weißer Niederschlag. Im Dampfstrom destilliert, gibt das Destillat die charakteristische Chlorkalkreaction als Beweis für das gebildete Anilin; das Cinchonin war natürlich durch die Wirkung der Salzsäure im geschlossenen Rohre umgelagert worden und als solches nicht mehr nachweisbar.

α -Isocinchonin. 3 g Base wurden in möglichst wenig Benzol gelöst und 2.5 g Phenylisocyanat zugefügt, die Mischung durch 8 Stunden im geschlossenen Rohre bei 100° erhalten. Das Benzol wurde im Vacuum abdestilliert und der Rückstand mit Ligroin versetzt. Beim Stehen über Schwefelsäure und

Paraffin krystallisierte allmählich 1 g α -Isocinchonin unverändert aus.¹

Die Mutterlauge der Krystallisation hinterließ nach vollständigem Eindunsten 4 g Rückstand, der fein zerrieben, mit kaltem Benzol digeriert, 2.2 g einer schwerlöslichen Substanz hinterließ, die bei 236° schmolz; aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man lange prismatische Nadeln vom Schmelzpunkte 236 bis 237°.

0.1306 g Substanz (sie verlor beim Trocknen nicht an Gewicht) gaben 16.0 cm³ N bei 18.5° und 725 mm.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$	Gefunden
N	13.23	13.47

Der Körper ist daher Diphenylharnstoff, der durch den Einfluss von Feuchtigkeit auf das Phenylisocyanat entstanden ist.

Das benzolische Filtrat des Diphenylharnstoffs gibt mit Ligroin vermischt beim Eindunsten abermals α -Isocinchonin in zwei Krystallisationen von zusammen 1.7 g. Die Base ist nahezu völlig unverändert wiedergewonnen, Phenylcyanat also ohne Einwirkung.

β -Isocinchonin. 3 g Base, 5 cm³ Benzol, 5 g Carbanil wurden durch 9 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten war im Rohre eine Krystallisation (1.5 g) abgeschieden. Nach dem Absaugen aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt etwa die Hälfte der Substanz schon bei 167 bis 169°, der Rest erst bei 264 bis 265°; nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt die erste Hälfte bei 167 bis 168°, dann nach Entwicklung einiger Gasbläschen setzt sich die Substanz an den Wänden des Röhrchens fest, um nun erst bei 265 bis 267° vollends zu schmelzen.

Das Filtrat der ersten Krystallisation aus der Darstellung wurde nochmals im Einschmelzrohre durch 8 Stunden erhitzt und gibt nochmals 1.5 g an Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol sofort bei 272 bis 273° schmelzen.

¹ Gelegentlich dieses Versuches wurde auch die Löslichkeit des α -Isocinchonins in Ligroin festgestellt. 0.086 g lösen sich in 6 cm³ kalten, niedrig siedenden Ligroins, also Löslichkeit circa 1:70.

Das Filtrat hiervon wurde im Vacuum abdestilliert, der Rückstand dann in Alkohol gelöst und mit Normalsalzsäure titriert, von der 8.8 cm^3 nöthig war entsprechend 2.6 g Base. Dabei schied sich ein Harz ab, welches die Krystallisation der freien Base verhindert. Die alkoholische Salzlösung concentrirt, hinterließ 3 g eines neutralen Chlorhydrates, welches die charakteristischen Eigenschaften des neutralen β -Isocinchoninchlorhydrates besitzt. Also auch β -Isocinchonin tritt mit Carbanil nicht in Reaction.

Der Körper vom Schmelzpunkte 272 bis 273° ist identisch mit dem Triphenylisocyanurat Hofmann's,¹ wie Schmelzpunkt, Analysen, Löslichkeitsverhältnisse und die Krystallform (kleine Körner) zeigen. Ursprünglich² gab Hofmann als Schmelzpunkt 270° an, später³ sagt er, dass es ihm erst durch mehrfaches Umkrystallisieren gelungen sei, denselben auf 275° zu erhöhen.

I. 0.1926 g Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0.4987 g CO_2 und $0.0676 \text{ g H}_2\text{O}$.

II. 0.1483 g Substanz gaben $16.0 \text{ cm}^3 \text{ N}$ bei 17° und 723 mm .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO})_x$	Gefunden	
		I	II
C	70.54	70.60	—
H	4.24	3.94	—
N	11.79	—	11.91

Auch der Körper mit den eigenthümlich doppelten Schmelzpunkten stimmt der Analyse nach auf die Formel $(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO})_x$.

I. 0.1039 g , bei 110° getrocknet, gaben 0.2689 g CO_2 und $0.0368 \text{ g H}_2\text{O}$.

II. 0.0439 g ebenso getrocknet, gaben $4.8 \text{ cm}^3 \text{ N}$ bei 17.5° und 721 mm .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO})_x$	Gefunden	
		I	II
C	70.54	70.58	—
H	4.24	3.97	—
N	11.79	—	12.01

¹ Berl. Ber., 18, 3225.

² Berl. Ber., 18, 765.

³ Berl. Ber., 18, 3225.

Die Substanz zeigt unter dem Mikroskope keinen einheitlichen Charakter; denn neben Körnern, die vollkommen denen des Triphenylcyanurates glichen, waren noch Tafeln zu bemerken, die vielleicht dem Diphenyldiisocyanurat angehören, das Hofmann¹ gleichfalls schon beschrieben hat. Demgemäß würde auch der Schmelzpunkt dieses Körpers nicht schwer zu deuten sein. Für diese Mischung eines bimolecularen mit einem trimolecularen Körper spricht auch die Moleculargewichtsbestimmung, welche nach der ebullioskopischen Methode nach Beckmann mit Benzol als Lösungsmittel ausgeführt wurde.

Angewendet 21.91 g Benzol; $K = 26$.

Substanz- menge	Er- höhung	Procent- gehalt der Lösung	Molecular- gewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
0.0952	0.042	0.43	270	} für $C_{14}H_{10}N_2O_2$ 238
0.1862	0.080	0.85	277	
0.3757	0.153	1.71	292	für $C_{21}H_{15}N_3O_3$ 357
0.5366	0.214	2.45	299	für ein moleculares Gemisch beider 298.

α -Isocinchonin und β -Isocinchonin, in Benzol gelöst, reagieren mit Phenylisocyanat nicht. Letzteres gibt Veranlassung zur Polymerisation, welche bei ersterem nicht eintritt. Dass ein katalytischer Einfluss des β -Isocinchonins anzunehmen ist, geht auch daraus hervor, dass Phenylisocyanat, mit Benzol allein erhitzt, sich nicht verändert.

Bei einem Versuche, in welchem 5 cm^3 Benzol und ebensoviel Phenylisocyanat verwendet und im Einschmelzrohre durch 24 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt worden waren, lieferte die fractionierte Destillation einen Antheil (5 cm^3), der unterhalb 100° übergieng, also hauptsächlich Benzol war, ein kleiner Antheil (1 cm^3) gieng von 100 bis 140° über, ein

¹ Berl. Ber., 3, 765 und 4, 246.

größerer, etwa 3 cm^3 , dann von 140 bis 160° , und 1 cm^3 blieb im Fractionierkolben zurück, der aber fast ausschließlich wieder nur Cyanat war. Im Kölbchen hatten sich wenig Krystalle gebildet, die sich als Carbanilid durch die Form der Krystalle (lange Nadelchen) und den Schmelzpunkt von 237° charakterisieren ließen und deren Bildung durch Zutritt von etwas Feuchtigkeit sich erklärt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf α -Isocinchonin.

Nachdem der Versuch, die Hydroxylgruppe im α - und β -Isocinchonin nachzuweisen, negativ verlaufen war, lag die Vermuthung nahe, dass die Basen den Sauerstoff als Keton-sauerstoff enthielten.

1 g α -Isocinchonin wurde genau nach der Vorschrift, welche Miller und Rohde¹ gegeben haben, mit 2 g 50% -Essigsäure, 12 cm^3 Wasser und 0.4 cm^3 frisch destilliertem Phenylhydrazin vermischt und durch 3 Stunden im Wasserbade bei 62 bis 68° erhalten. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei nicht mehr als unter gleichen Umständen Phenylhydrazinlösung für sich. Die Mischung, die noch bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht sich selbst überlassen blieb, kam dann in 16 cm^3 $1\frac{1}{2}$ -normaler Natronlauge, wobei eine milchig getrübe Flüssigkeit resultierte, aus der sich beim Umschütteln bald ein rothbraunes, ziemlich zähe an den Wänden haftendes Öl abschied. Die Flüssigkeit wurde von dem harzigen Öle durch Glaswolle abgegossen. Das Öl wurde in Äther gelöst, die milchige Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, beide Ätherlösungen wurden mit Ätzkali getrocknet und nun langsam verdunsten gelassen. Der Ätherextract aus der Flüssigkeit hinterließ einen Tropfen Phenylhydrazin, kenntlich am Geruche und der Schwerlöslichkeit des Chlorhydrates.

Die Lösung des Öls hinterließ eine homogene harzige Masse, welche, öfter mit Äther übergossen, schwierig krystallisierte, aber nach Lösen in Essigsäure und Zusatz von Jodkali durch anhaftendes Phenylhydrazin verschmierte Krystalle vom Ansehen des α -Isocinchonin-dijodhydrates gab. Nach

¹ Berl. Ber., 28, 1057.

nochmaligem Lösen in Essigsäure, Fällen mit Natronlauge und Ausäthern wurde die Base krystallisiert, vom Schmelzpunkte 126° und in allen Eigenschaften des α -Isocinchonins zurück erhalten (etwa 0.5 g). Daraus geht hervor, dass Phenylhydrazin auf α -Isocinchonin nicht einwirkt, diese also auch keine Ketoneigenschaften hat. Zu demselben negativen Befunde kam im hiesigen Institute Herr Copony beim β -Isocinchonin.

Umlagerung von α - und β -Isocinchonin durch Erhitzen der sauren Sulfate.

Das Cinchonin geht beim Erhitzen des sauren Sulfates in festem Zustande auf 140° in das Cinchonidin über, welches wahrscheinlich identisch mit dem Cinchotoxin von Miller und Rohde ist, welches aus Cinchonin durch anhaltendes Erhitzen der Lösung in verdünnter Essigsäure entsteht. Cinchonidin sowohl wie Cinchotoxin sind nicht mehr Hydroxylverbindungen, sondern Ketoverbindungen.

Es war von Interesse, festzustellen, wie α - und β -Isocinchonin, bei denen der Nachweis der Hydroxylgruppe misslang, die aber auch nicht die Phenylhydrazinreaction der Ketogruppe geben, sich beim Erhitzen der sauren Sulfate verhalten.

α -Isocinchonin. Da ursprünglich der Versuch, das saure Schwefelsäuresalz $C_{19}H_{22}N_2O \cdot H_2SO_4$ in krystallisiertem Zustande darzustellen, scheiterte, wurden sämtliche Versuche mit einem syrupösen Sulfate ausgeführt, das durch Eindunsten einer Lösung desselben erhalten wurde, die aus Base durch Titration mit Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaction und Zusatz desselben Volumens an Säure dargestellt worden war. Später allerdings gelang es durch einen ähnlichen Kunstgriff wie bei der Darstellung des sauren Chlorhydrates, auch dieses Salz in krystallisierter Form zu erhalten. Man rührt nämlich den Syrup mit absolutem Alkohol an und fügt trockenen Äther zu. Doch sind hier die Ausbeuten viel schlechter, da der Syrup stets recht wasserhaltig ist und so vielfaches Aufnehmen mit Alkohol und Fällen mit Äther nöthig macht. Das so erhaltene Salz lässt sich auch aus Alkohol umkrystallisieren und kommt in Form feiner, sternförmig gruppirter Nadelchen heraus.

0.2652 g lufttrockene Substanz verloren bei 105° 0.0375 g.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot H_2SO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
$3\frac{1}{2}H_2O$	13.85	13.46

0.2295 g Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0.1378 g $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4	25.00	25.22

Die Umlagerung des Sulfates selbst wurde auf folgende Weise bewerkstelligt.

Die 11.5 g Base entsprechende Sulfatlösung wurde in flachen Schalen am Wasserbade bis zur Gewichtsconstanz eingetrocknet, sodann in einem auf 100° gestellten Trockenschrank noch durch eine halbe Stunde erhitzt. In der folgenden halben Stunde wurde die Temperatur allmählich auf 140° gesteigert und auf diesem Punkte belassen, bis eine herausgenommene Probe mit einer gesättigten Jodkalilösung keinen Niederschlag mehr gab, was eine weitere Stunde brauchte. Die gelbbraun gefärbte Schmelze wurde in warmem Wasser gelöst und nach dem Erkalten im Scheidetrichter mit Ammoniak und Äther geschüttelt, wobei die ausgefällte Base in Äther sich leicht löste.

A. Untersuchung der ätherlöslichen Base.

α i-Pseudocinchonicin. Der Äther wurde abdestilliert, die rückständige Base in verdünntem Alkohol aufgenommen und mit Oxalsäure neutralisiert. Das nach dem Einengen auskrystallisierte Oxalat ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht dagegen in heißem und lässt sich daraus bequem umkrystallisieren. Beim Umkrystallisieren ist jedoch zu wenig Wasser zu vermeiden, da sonst das Salz als fester Kuchen ausfällt. Aus nicht zu concentrirter Lösung erhält man das Salz in schönen weichen Schüppchen.

Es wurde nur die Krystallwasserbestimmung ausgeführt.

0·2359 g Substanz gaben bei 105° 0·0320 g Verlust.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2C_2O_4H_2 + 6H_2O$	Gefunden
6 H ₂ O	13·74	13·57

Aus dem Oxalate wurde durch Zersetzen mit Ammoniak und Ausäthern die Base gewonnen und diese durch Salzsäure und Jodkali ins neutrale Jodhydrat verwandelt. Dieses ist in kaltem Wasser gleichfalls schwer löslich, während das Dijodhydrat zum Unterschiede vom α -Isocinchonin leicht löslich ist.

Das neutrale Jodhydrat ist leicht löslich in heißem Wasser und krystallisiert daraus in prismatischen Tafeln. Es schmilzt, zuvor entwässert, bei raschem Erhitzen bei 235 bis 236° (corr.), nachdem es sich bei 228° gebräunt hatte.

I. 0·1905 g Substanz verloren bei 105° 0·0090 g H₂O.

II. 0·2410 g trockene Substanz (bei 105°) gaben 0·1328 g AgJ.

III. 0·1190 g Trockensubstanz gaben 0·2360 g CO₂ und 0·0538 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ) + H_2O$	Gefunden I
H ₂ O	4·08	4·72

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)$	Gefunden	
		II	III
J	30·05	29·77	—
C	54·01	—	54·10
H	5·50	—	5·06

Die freie Base, durch Zersetzen des Jodhydrates mit Natronlauge und Ausäthern gewonnen, hinterbleibt aus dem mit Ätzkali getrockneten Äther fest, aber nicht krystallisiert. Alle Versuche, Krystallisationen zu erzielen, scheiterten. Über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, zeigt sie den Schmelzpunkt von 73 bis 74°.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf α i-Pseudo-cinchonin.

Dieselbe wurde genau in der Weise vorgenommen, wie sie früher beim α -Isocinchonin beschrieben ist. Die mit

Natronlauge ausgefällte und in Äther aufgenommene Base wurde mit Essigsäure neutralisiert; auf Zusatz von Jodkali fiel ein krystallinischer weißer Niederschlag aus.

0.1531 g Substanz verloren bei 105° 0.0079 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HJ + H_2O$	Gefunden
H ₂ O	4.08	5.16

0.1418 g Trockensubstanz gaben 9.2 cm³ N bei $t = 23^\circ$ und 732 mm.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (HJ)$	Gefunden
N	6.65	7.06

Daraus geht hervor, dass das Jodhydrat der unveränderten Base zurückgewonnen worden war, sie also mit Phenylhydrazin nicht reagiert.

Um anzudeuten, dass diese Base wie das Cinchonin entsteht, sich aber von diesem durch das negative Verhalten gegen Phenylhydrazin wesentlich unterscheidet, benennen wir sie αi -Pseudocinchonin.

B. Untersuchung der in den Äther nicht übergegangenen Base.

Die Ausbeute der als Oxalat abgeschiedenen ätherlöslichen Base beträgt etwa 40%; ungefähr 60% der ursprünglichen Base verbleiben daher beim Ausschütteln mit Äther in wässriger Lösung. Um dieser habhaft zu werden, wurde die ausgeätherte Lauge bis zum dicken Syrup eingeengt, mit absolutem Alkohol das Ammoniumsulfat gefällt und das Filtrat von letzterem am Wasserbade solange mit Baryumcarbonat digeriert, bis die Schwefelsäure vollständig aus der Lösung verschwunden war. Beim Eindunsten des Filtrates vom Baryumsulfat hinterblieb ein Syrup.

Weder die freie Base, noch irgendein Salz derselben konnten in krystallisiertem Zustande erhalten werden, deshalb begnügten wir uns, festzustellen, ob sie mit Phenylhydrazin reagiert. Dieses ist thatsächlich ebenso der Fall wie beim Cinchonin, und benennen wir sie deshalb α -Isocinchonin.

Die Base wurde in gleicher Weise in Reaction mit Phenylhydrazin gesetzt, wie früher beschrieben. Schon beim Vermischen der Substanzen trat wie beim Cinchotoxin eine intensiv dunkelrothe Färbung ein. Beim Eingießen in Natronlauge trat unter Farbenwechsel ein reichlich gelblicher Niederschlag auf, der durch viel Äther ausgeschüttelt werden konnte. Die ätherische Lösung wurde durch Ätzkali getrocknet, wobei dieses eine eigenthümlich kirschrothe Färbung annahm und in einer Glasschale über Schwefelsäure allmählich verdunstet. Es fiel allmählich ein gelber Körper aus, der aus amorphen Klümpchen besteht.

Der Körper schmilzt vacuumtrocken bei 108 bis 109° unter starkem Aufschäumen. Er ist zerfließlich in Alkohol, unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther; setzt man letzteren Flüssigkeiten wenig Alkohol zu, so tritt sofort Lösung ein, ohne dass jedoch nach dem Abdunsten Krystallisation erfolgt.

Es wurde von der Substanz, die im Vacuum getrocknet war, die Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0.1420 g Substanz gaben bei 18° und 741 mm 17.5 cm³ N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_4HC_6H_5$	Gefunden
N	14.58	13.89

Damit scheint erwiesen, dass hier thatsächlich Hydrazonbildung erfolgt ist.

Nachdem beim Erhitzen vom sauren Sulfate des α -Isocinchonins zwei Basen entstehen, von denen die eine das α -Isocinchonicin mit Phenylhydrazin reagiert, die andere, das αi -Pseudocinchonicin, dagegen ist, wurde das Verhältnis bestimmt, in welchem die beiden Basen entstehen und ob dasselbe von der Dauer des Erhitzens beeinflusst wird oder nicht.

Zu diesem Zwecke wurden folgende zwei Parallelversuche angestellt:

Von der eingedickten Sulfatlösung, die 20 g Base enthielt und 31 g wog, wurden je 4 g auf flache Uhrgläser abgewogen, am Wasserbade bis zum constanten Gewichte getrocknet, wobei die restierende Substanz 3.6 g wog. Nun wurden die beiden

Uhrgläser im selben Trockenschranke durch eine halbe Stunde bei 100° getrocknet, in der folgenden halben Stunde stieg die Temperatur auf 140° und wurde dann constant erhalten. Das eine Uhrglas blieb eine Stunde darin, das andere noch fünf weitere Stunden. Beide hatten noch 0.15 g an Gewicht verloren.

Die Schmelzen wurden gleichmäßig in 75 cm^3 Wasser gelöst, ebenso viel Äther und 30 cm^3 20%-Ammoniak zugefügt und ausgeschüttelt, die Lauge noch zweimal mit je 50 cm^3 Äther extrahiert, der Ätherrückstand mit Normaloxalsäure titriert. Sowohl bei kürzerem, wie bei längerem Erhitzen wurde dieselbe Menge (3.6 cm^3) verbraucht, entsprechend 1.05 g Base; es entspricht dies etwa 40% der angewandten. Die beiden Basen, αi -Cinchonicin und αi -Pseudocinchonicin, entstehen daher gleichzeitig und nebeneinander und werden durch weiteres Erhitzen ineinander nicht übergeführt.

Unter diesen Umständen war auch eine quantitative Verfolgung der Umlagerung beim β -Isocinchoninbisulfat von Interesse. Dieselbe hatte Herr Medanich im hiesigen Laboratorium schon qualitativ durchgeführt und, wie schon erwähnt, gefunden, dass bei ihr eine einzige Base entsteht, welcher Ketoneigenschaften abgehen. Der Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, dass, anstatt eine halbe Stunde, $1\frac{1}{2}$ Stunde auf 140° erhitzt wurde. Der Äther enthielt ebenso viel Base als in Form des Sulfates (3 g krystallisiertes = 1.9 g Base) angewandt wurde, denn der Äther brauchte zur Neutralisation der gelösten Base 6.3 cm^3 Normalsalzsäure = 1.85 g Base.

Aus der eingedampften Lösung wurden 1 g neutrales Chlorhydrat und aus dessen Mutterlauge auf Zusatz von Jodkalium und Umkrystallisieren der Fällung 1.1 g Jodhydrat des βi -Pseudocinchonicins erhalten, also nahezu die theoretische Menge. Die Dauer des Erhitzens hat deshalb auch beim β -Isocinchonin keinerlei Einfluss auf die Umlagerung.

Zur Kenntniss der Überwallungsharze

(VI. Abhandlung)

von

Max Bamberger und Emil Vischner.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Mai 1900.)

Trockene Destillation des Lariciresinols.

Die vorliegende Abhandlung betrifft die Resultate, welche bei der trockenen Destillation des Lariciresinols erhalten wurden, eine Arbeit, welche einer von uns bereits in einer früheren Publication¹ über die Überwallungsharze in Aussicht gestellt hat, und welche Untersuchung uns zur Aufhellung der Constitution des genannten Resinols nothwendig zu sein schien. Wir unternahmen es daher, vorerst eine Menge von circa 0.5 kg des reinen Lariciresinols aus dem Überwallungsharze der Lärche darzustellen, wobei sich zeigte, dass bei Ausführung dieser Operation fast ausschließlich die bei 97° schmelzende Modification erhalten wird, während der den höheren Schmelzpunkt von 169° zeigende Körper nur in kleinen Mengen resultierte, welcher Umstand seine Erklärung wohl darin findet, dass durch das zur Reindarstellung nöthige wiederholte Umkrystallisieren des Productes aus alkoholischer Kalilauge diese moleculare Umlagerung der Substanz bedingt wird.

Von diesem Materiale standen uns zu den weiteren Versuchen 427 g in wohlgetrocknetem Zustande zur Verfügung, und diese Menge wurde, in mehrere Retorten vertheilt, der trockenen Destillation unterworfen, wobei jede Retorte mit

¹ Monatshefte für Chemie, 20 (1899), 755.

einem Kühler in Verbindung stand, an den sich ein Fractionierkolben und eine U-Röhre als Vorlagen schlossen, von denen ersterer durch eine Kältemischung auf -20° , letztere durch feste Kohlensäure gekühlt war, und die bei der Destillation reichlich auftretenden Gase in einen Ehrenberg'schen Gasometer geleitet wurden.

Das Lariciresinol schmilzt beim Erhitzen zu einer lichtgelben Flüssigkeit und kommt unter ziemlich lebhafter Gasentwicklung zum ruhigen Kochen, wobei anfangs ein hell gefärbtes, dünnflüssiges Öl übergeht. Am weiteren Verlaufe der Destillation bilden sich dickflüssige Fractionen von kreosotartigem Geruche, und gegen Schluss der Operation scheiden sich unter gleichzeitiger Bildung weißer Dämpfe und Abspaltung von Wasser, sowie unter Zurücklassung glänzender Kohle in der Retorte, im Kühlrohre so bedeutende Mengen eines dunkel gefärbten, krystallisierten Körpers aus, dass man, um das Verstopfen zu vermeiden, genöthigt war, an Stelle des Kühlwassers einen Strom von heißem Wasser durch den Apparat fließen zu lassen.

Die bei der Destillation gewonnenen Gase enthalten Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe.

Das Destillat, das in einer Gesamtmenge von circa 257 g erhalten wurde, bestand aus einem wässerigen und einem öligen Theile, welch ersterer sich leicht durch Abgießen von letzterem trennen ließ.

Diese wässrige Lösung war schwach sauer und gab sehr intensive Aldehydreactionen,¹ indem fuchsinschweifige Säure stark blauviolett gefärbt und eine ammoniakalische Silbernitratlösung durch einige Tropfen sofort unter Spiegelbildung reducirt wurde.

Die gesammte Menge der Flüssigkeit wurde mit Kaliumbicarbonat zum Abstumpfen der Säure versetzt, der Aldehyd mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Natriumbisulfit geschüttelt und die so erhaltene Doppelverbindung mit Soda zerlegt, allein die Menge des auf diese Weise erhaltenen

¹ Schon bei der trockenen Destillation konnte man die Anwesenheit eines Gases beobachten, das einen äußerst stechenden Geruch besaß, der an die ungesättigten Aldehyde erinnerte.

Aldehydes war zu gering, um über die Eigenschaften desselben jetzt schon bestimmtere Angaben machen zu können, wobei noch zu bemerken kommt, dass sich auch bei der trockenen Destillation des aus dem Überwallungsharze der Schwarzföhre und Fichte gewonnenen Pinoresinols¹ ein Aldehyd, und zwar in größerer Menge als bei dem Lariciresinol bildet.

Nach zwölfstündigem Stehen der öligen Fraction zeigte sich diese fast erstarrt und vollständig durchsetzt von Krystallen, welche abgesaugt und mehreremale mit absolutem Alkohol gewaschen wurden.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Weingeist wurde eine in sehr schönen glänzenden Plättchen krystallisierende Substanz erhalten, die den Schmelzpunkt von 180° zeigte und sich leicht sublimieren ließ.

Der so gewonnene Körper zeigte alle Eigenschaften des bereits bekannten, aus dem Guajakharze dargestellten Pyroguajacins; es löste sich mit dunkelblauer Farbe in Vitriolöl und gab auch die von Doebner und Lückner¹ angegebenen Reactionen, nach welchen die alkoholische Lösung des Pyroguajacins, mit Chlorkalklösung vermennt, roth wird. Kocht man den Körper mit Schwefelsäure, so wird eine braune Lösung erhalten, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser ein gefärbtes Krystallmehl abscheidet, das sich in Weingeist mit blauer Farbe unter starker Fluorescenz löst.

Nachdem Herzig und Schiff² bei der Elementaranalyse des Pyroguajacins große Vorsicht empfehlen, wurde dasselbe nach deren Vorschrift im Schiffchen mit gepulvertem Bleichromat vermennt und bei der Analyse nachstehende Resultate erhalten:

- I. 0·3390 g Substanz gaben 0·9585 g Kohlensäure und 0·2083 g Wasser.
- II. 0·4020 g Substanz gaben 1·1380 g Kohlensäure und 0·247 g Wasser.
- III. 0·2820 g Substanz gaben nach Zeisel 0·316 g Jodsilber.

¹ Monatshefte für Chemie, 15 (1894), 505 und 18 (1897), 481.

² Archiv der Pharmacie, 234 (1896), 603.

³ Monatshefte für Chemie, 19 (1898), 97.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{10}(OCH_3)OH$
	I	II	III	
C	77·11	77·18	—	77·22
H	6·82	6·81	—	6·96
OCH_3	—	—	14·80	15·30

Behufs weiterer Identificirung des Pyroguajacins wurde noch das Acetylderivat durch Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen, welches sich beim Eingießen der Lösung sofort ausscheidet, mehreremale aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und so in schönen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 122 bis 123° erhalten wurde.

Die Analyse¹ ergab nachstehende Resultate:

- I. 0·2840 g Substanz gaben 0·762 g Kohlensäure und 0·168 g Wasser.
- II. 0·2633 g Substanz gaben nach Zeisel 0·241 g Jodsilber.
- III. 0·2666 g Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 13·9 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·004830 g zur Neutralisation brauchte.
- IV. 0·3384 g Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 17·3 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·004830 g zur Neutralisation brauchte.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{12}H_{10}(OCH_3)OCH_3CO$
	I	II	III	IV	
C	73·17	—	—	—	73·77
H	6·57	—	—	—	6·56
OCH_3	—	12·07	—	—	12·70
C_2H_3O ...	—	—	19·32	18·92	17·59

Die Analysenresultate des Pyroguajacins und seines Acetylderivates lassen sich gut mit den von Herzig und Schiff² für dieselben aufgestellten Formeln in Einklang bringen.

¹ Die Acetylbestimmung wurde nach der Methode von Wenzel vorgenommen.

² Monatshefte für Chemie, 19 (1898), 95.

Es hat sich somit das Überwallungsharz der Lärche, aus welchem das Lariciresinol bereitet wurde, neben dem Guajakharz als ein weiteres Rohmaterial zur Gewinnung des Pyroguajacins erwiesen, welch letzterer Körper bereits von Pelletier und Deville¹ aus dem Guajakharz isoliert wurde.

Hlasiwetz² fand ihn regelmässig in den höchstsiedenden Theilen des Destillates des Guajakharzes, erhielt ihn auch bei der pyrogenen Zersetzung der Guajakharzsäure, und Doebner und Lückner³ wiesen das Pyroguajacin auch in den Producten der trockenen Destillation von Guajakonsäure nach.

Aus den alkoholischen, von der Gewinnung des Pyroguajacins resultierenden Mutterlaugen ließ sich eine ebenfalls sehr schöne, dem genannten Körper ähnliche Substanz gewinnen, die aber nicht die glänzenden Krystallflächen desselben sondern ein mattes Aussehen zeigte. Der Schmelzpunkt liegt bei circa 140°, und ist dieses Product auch in Alkohol viel leichter löslich als das Pyroguajacin und haftet letzterem sehr hartnäckig an, weshalb es nöthig ist, dieses sehr oft umzukrystallisieren, um ein Product von constantem Schmelzpunkte zu erhalten.

Die Menge der mir zur Verfügung stehenden Substanz ist aber zu gering, um schon jetzt über dieselbe eingehend berichten zu können; es wird nöthig sein, eine ziemlich große Menge von Lariciresinol zu destillieren, um eine genügende Quantität des Körpers zum Studium zu erhalten.

Die vom ausgeschiedenen Pyroguajacin abgesaugte ölige Flüssigkeit wurde der fractionierten Destillation im Vacuum (33 bis 35 *mm*) unterworfen.

Bei Beginn der Operation konnte das Übergehen von Wasser beobachtet werden, aufgefangen wurden die Fractionen von 90 bis 110° und 200 bis 230°, von denen erstere eine fast farblose Flüssigkeit von guajacolähnlichem Geruche, letztere ein Öl von dickflüssiger Consistenz darstellt, das im Kühlrohre sofort krystallinisch erstarrte und hauptsächlich aus Pyro-

¹ Liebigs Annalen, 52 (1844), 402.

² Liebigs Annalen, 106 (1858), 381 und 119 (1861), 277.

³ Archiv der Pharmacie, 234 (1896), 603.

guajacin bestand, das in der niedriger siedenden Fraction früher gelöst war.

Der im Vacuum von 90 bis 110° siedende Theil wurde wiederholt destilliert und schließlich eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 200 bis 202° gewonnen, welche alle Eigenschaften des Guajacols besaß, so z. B. wird dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid schön smaragdgrün gefärbt, und ammoniakalische Silbernitratlösung wird sofort unter Spiegelbildung reducirt.

Die Analyse des Körpers lieferte nachstehende Resultate:

- I. 0·2560 g Substanz gaben 0·6350 g Kohlensäure und 0·1535 g Wasser.
- II. 0·3366 g Substanz gaben 0·834 g Kohlensäure und 0·2050 g Wasser.
- III. 0·5975 g Substanz gaben nach Zeisel 1·1060 g Jodsilber.
- IV. 0·7075 g Substanz gaben nach Zeisel 1·3410 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H_4(OCH_3)OH$
	I	II	III	IV	
C	67·64	67·62	—	—	67·74
H	6·66	6·76	—	—	6·45
OCH_3	—	—	24·44	24·98	25·00

Die höchstsiedenden Theile der Öle enthielten außer dem Pyroguajacin noch Körper von Phenolcharakter, lösen sich sehr leicht in Kalilauge unter sofortiger Bräunung, geben mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung und reducieren sofort ammoniakalische Silbernitratlösung unter Spiegelbildung, und es ist daher immerhin wahrscheinlich, dass sich in diesen hochsiedenden Fractionen Pyrogalloläther befinden.¹

¹ In einer bei circa 265° siedenden Fraction wurde nachstehender Methoxylgehalt gefunden: Gef. $OCH_3 = 21·9\%$, Ber. für $C_6H_3 \begin{matrix} (OH)_2 \\ OCH_3 \end{matrix} = 22·1\%$.

Aus vorstehender Arbeit geht hervor, dass bei trockener Destillation des Lariciresinols nachstehende Producte erhalten wurden, und zwar in der Gesamtmenge des Destillates von circa 257 g:

Wässrige Flüssigkeit	circa 80 g
Rohguajacol	» 40
Fraction von 200 bis 230° (Vacuum)	» 30
Pyroguajacin	» 25
Undestillierbarer Rückstand	» 40
Verluste	» 42

Herrn A. Landsiedl, der uns bei dieser Arbeit unterstützte, sagen wir den besten Dank.

Erythrit in Trentepohlia Jolithus

(vorläufige Mittheilung)

von

Max Bamberger und Anton Landsiedl.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Mai 1900.)

Während das Vorkommen von Erythrin, einer Verbindung des Erythrits mit Orsellinsäure, beziehungsweise Lecanorsäure,¹ in Pflanzenkörpern, und zwar in verschiedenen Flechtenarten bereits mehrfach constatirt wurde, ist freier Erythrit bisher nur in *Protococcus vulgaris*² aufgefunden worden.

Wir erhielten den letzteren nunmehr auch aus *Trentepohlia Jolithus* (mit ihrem älteren Namen *Chroolepus Jolithus*), als wir diese Alge im Extractionsapparate mit Äther extrahierten. Hierbei schieden sich im Kolben anfangs bräunlich gefärbte und krümelige, später fast rein weiße Krystallkrusten ab, aus denen durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig schließlich vollkommen wasserhelle Krystalle von sehr süßem Geschmacke erhalten wurden. Dieselben schmolzen bei 118° (uncorr.),³ verbrannten beim Erhitzen auf dem Platinbleche unter Hinterlassung von sehr wenig Kohle und lieferten, der Elementaranalyse unterworfen, folgendes Ergebnis:

I. 0·2825 g Substanz gaben 0·4080 g Kohlensäure und 0·2075 g Wasser.

¹ Zopf, J. pr., 165, 269.

² Lamy, A. ch., [3] 35 (1852), 129; 51, 232.

³ Ruff (B. 32, 3672) gibt als Schmelzpunkt für *i*-Erythrit 120° (corr.), Griner (B. 26, 315 Ref.) 118° an.

II. 0.2652 g Substanz gaben 0.3821 g Kohlensäure und 0.1964 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_{10}O_4$
	I	II	
C	39.39	39.30	39.34
H	8.16	8.23	8.19

Die Moleculargewichtsbestimmung, nach der Gefrierpunktmethode im Eykmann'schen Depressimeter, mit Phenol als Lösungsmittel ausgeführt, ergab den Wert 149 (berechnet 122).

Die volle Übereinstimmung der von uns gefundenen Werte mit den aus der Formel $C_4H_{10}O_4$ sich berechnenden, sowie die oben angeführten Eigenschaften der fraglichen Krystalle beweisen zur Genüge, dass dieselben wirklich Erythrit¹ waren.

Außer diesem Resultate kann als vorläufiges Ergebnis unserer Untersuchung, zu welcher uns durch die Güte des Herrn Karl Haas eine Probe der Alge aus dem Stubaithele in Tirol zur Verfügung stand, noch angeführt werden, dass bei der Destillation der Alge mit Wasserdämpfen ein dickes, gelbes, ätherisches Öl erhalten wurde, das intensiv den charakteristischen Geruch der Alge besitzt, ferner dass es uns gelang, aus dem zähflüssigen und dunkelbraunrothen Verdampfungsrückstande des vom Erythrit getrennten ätherischen Extractes durch Behandeln mit Petroleumäther und Kneten der sich ausscheidenden fadenziehenden Masse mit Petroleumäther (wobei dieselbe brüchig wurde), Auflösen in Alkohol und Abdunsten einen klaren, braunen, lackartigen Körper abzuscheiden, der sich mit concentrirter Schwefelsäure dunkler färbt. Der mit dem Petroleumäther in Lösung gegangene und nach dem Abdestillieren als zähe, prachtvoll rubinrothe, klare Masse bleibende Antheil gibt mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv blaue Färbung.²

¹ Zur weiteren Identificierung wurde noch das Tetraacetylproduct desselben hergestellt, welches den Schmelzpunkt von 85° zeigte.

² De Bary (Ber. der naturf. Gesellsch. zu Freiburg, 1856, Nr. 13) und Rostafiński (Krakauer Akad. Ber., 20. Juni 1881) haben diese Reaction an Algen bereits beobachtet.

Bei der Destillation dieser rothen Masse mit Wasserdämpfen ergaben sich unter allmählicher Zersetzung eigenthümlich riechende Destillate, aus denen durch Ausschütteln mit Äther anfangs ölige, später consistente, fettartige Rückstände erhalten wurden, in die zerstreut krystallinische Partikel eingebettet waren. Die Abscheidung der letzteren gelang durch aufeinander folgende Behandlung mit Alkohol, Äther und Chloroform, wobei vollkommen farblose Krystalle erhalten wurden. Auf eine nähere Untersuchung derselben musste jedoch vorläufig wegen Mangel an Material verzichtet werden.

Bei der Darstellung dieses Wassers ist zu beachten, dass es sich um ein reines, nicht mit anderen Substanzen verunreinigtes Wasser handelt. Es ist daher sehr wichtig, dass das Wasser, welches zur Darstellung dieses Wassers verwendet wird, vollkommen rein ist. Es ist daher sehr wichtig, dass das Wasser, welches zur Darstellung dieses Wassers verwendet wird, vollkommen rein ist.

Das Wasser, welches zur Darstellung dieses Wassers verwendet wird, ist ein reines, nicht mit anderen Substanzen verunreinigtes Wasser. Es ist daher sehr wichtig, dass das Wasser, welches zur Darstellung dieses Wassers verwendet wird, vollkommen rein ist. Es ist daher sehr wichtig, dass das Wasser, welches zur Darstellung dieses Wassers verwendet wird, vollkommen rein ist.

Über die Moleculargröße und Dampfdichte des Schwefels

(I. Abhandlung)

von

Otto Bleier und Leopold Kohn †.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Mit 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1900.)

A. Historisch-Kritisches.

Dem Schwefel wurde lange Zeit auf Grund von Bestimmungen, die Dumas¹ und Mitscherlich,² sowie V. und C. Meyer³ bei Temperaturen zwischen 490° und 530° ausgeführt hatten, und die in guter Übereinstimmung den Durchschnittswert einer — auf Luft bezogenen — Dichte $D_l = 6.6$ ergeben hatten, was einem Molekelgewicht von etwa 192 entspricht, für niedere Temperaturen ein aus 6 Atomen bestehendes Molecül zugesprochen, während anderseits ein Molecül S_2 durch Bestimmungen bei hohen Temperaturen von Deville und Troost,⁴ Bineau,⁵ V. und C. Meyer⁶ nachgewiesen wurde.

Insonders die Bestimmungen von V. Meyer und V. Meyer und Biltz⁷ haben die Existenz und Beständigkeit eines zwei-

¹ A. ch. ph., 50, 178; Pogg., 21, 559 (1832).

² Pogg., 29, 217 (1833).

³ Berl. Ber., 12, 2259 (1878).

⁴ Ann. ch. ph. [3] 58, 257 (1860).

⁵ Ann. ch. ph. [3] 59, 456 (1860).

⁶ Berl. Ber., 13, 1115 (1879).

⁷ Zeitschrift für phys. Chemie, IV, 266 (1889).

atomigen Schwefelmolecüles in dem Temperaturintervalle von 900 bis 1700° mit Sicherheit dargethan.

Die Angaben über die Existenz eines sechsatomigen Schwefelmolecüles bei niederer Temperatur schienen hingegen noch der Bestätigung bedrf tig und wurden daher von H. Biltz¹ im Jahre 1888 zum Gegenstande einer überaus sorgfältigen Prüfung gemacht. Seine sehr mühevollen, mit großem experimentellen Geschick und allen erdenklichen Vorsichtsmaßregeln angeordneten Bestimmungen, für die er sowohl das V. Meyer'sche Luftverdrängungsverfahren, als auch das Dumas'sche, sowie eine Modification dieses letzteren Verfahrens, das ein Arbeiten unter einem gleich einer Verdünnung wirkenden Überschusse von Stickstoff gestattete, heranzog, ergaben im wesentlichen, dass der Schwefeldampf bei der Temperatur von 518° nicht, wie früher behauptet, die constante D_l von 6.6 (Dichte auf $O_2 = 1$ bezogen: $D_0 = 6.0$) besitzt. Vielmehr fand er nach dem Luftverdrängungsverfahren für den Schwefeldampf bei dieser Temperatur Werte, die je nach der Menge der eingebrachten Substanz zwischen $D_l = 4.3$ bis 7.1 schwanken, nach dem Dumas'schen Verfahren Werte in den näher liegenden Grenzen 6.8 bis 7.46 D_l , die aber bei der erwähnten Modification des Verfahrens bis auf 4.25 sinken. Im Intervalle von 468 bis 606° variieren die Dichten des Schwefeldampfes von 7.8 bis 4.7 (nach Dumas) oder 7.3 bis 3.5 (nach V. Meyer).

Aus seinen Versuchen schließt nun Biltz, dass erstens Molecüle S_6 als solche nicht existieren, der Schwefel vielmehr im Gaszustande nur Molecüle von der Größe S_2 besitzt. Die abnorm hohen Dichten, die man bei Temperaturen unterhalb 800° für den Schwefeldampf finden könne, lassen auf ein höheres Molecül keinen Schluss zu, der willkürlich zu S_5 , S_7 u. s. f. führen könne; sie seien vielmehr dadurch zu erklären, dass der Schwefel bei Temperaturen unter 800° noch nicht in vollkommenen Gaszustand übergegangen sei, und daher den Gasgesetzen nicht folge.

¹ Berl. Ber., 21, 2013 f. und Zeitschrift für physikalische Chemie, II, 920 ff. (1888).

Bei aller Anerkennung der hohen Bedeutung der Biltz'schen Arbeit sind weder die Versuche Biltz', noch die Schlüsse, die er aus ihnen zog, unbestritten geblieben. Zunächst hat schon Biltz selbst erklärt, dass die Resultate seiner nach dem V. Meyer'schen Verfahren ausgeführten Bestimmungen auf besonderen Wert nicht Anspruch erheben können, weil das Princip der V. Meyer'schen Methode bei Dämpfen, die noch nicht in den vollkommenen Gaszustand übergegangen sind, sowie bei dissociierenden Gasen versagt.

In der That müssen die nach dem Luftverdrängungsverfahren angestellten Schwefel-Dampfdichtebestimmungen von Biltz trotz der großen Mühe und Sorgfalt, die sie gekostet, als wertlos beiseite geschoben werden. Denn einerseits liefert das V. Meyer'sche Verfahren, worauf später noch eingegangen werden wird, bei dissociierenden Substanzen nicht nur absolut unrichtige, sondern auch relativ schwer vergleichbare Zahlen, anderseits müssen auch, was bisher unbeachtet geblieben ist, in der bei 518° ausgeführten Versuchsreihe einige Bestimmungen Biltz' mit einem experimentellen Fehler behaftet sein, der wohl darin gelegen sein mag, dass er ohne Indicien für eine vor frühzeitiger Totaldiffusion noch vollendete Verdampfung des Schwefels mit der Menge der eingebrachten Substanz immer höher gieng. Nur so sind die ganz hohen Werte, die Biltz bei Anwendung großer Substanzmengen nach dem V. Meyer'schen Verfahren bei 518° erhielt, zu erklären, Werte, die einmal in einem theoretisch ganz unmöglichen Verhältnisse zu den mit geringeren Substanzmengen erhaltenen Werten stehen, anderseits sogar absolut die nach Dumas bei derselben Temperatur erhaltenen Werte übersteigen, was nach dem Wesen der V. Meyer'schen Methode ausgeschlossen erscheint, da dieselbe infolge der Verminderung des Partialdruckes durch das anwesende Sperrgas bei dissociierenden Substanzen immer zu bedeutend geringeren Dichten führen muss.

Thatsächlich greift die der Biltz'schen Arbeit folgende Discussion ohne weiteres Eingehen auf die Bestimmungen nach V. Meyer nur die vom theoretischen, wie experimentellen Standpunkte einwandfreien Versuche nach Dumas auf: Da

wird zunächst von verschiedenen Seiten (Ramsay,¹ Riecke,² Ostwald,³ Nernst⁴) betont, dass der Schwefeldampf bei den von Biltz für die Dumas'schen Bestimmungen herangezogenen Temperaturen alle Merkmale eines dissociierenden Gases aufweist, indem seine Dichte sowohl bei steigender Temperatur und gleichem Drucke, als auch bei constanter Temperatur und sinkendem Drucke abnimmt. Im Gegensatze zu Biltz nehmen die consequent auf den Anschauungen der kinetischen Gas-theorie fußenden Forscher auf Grund der Resultate der Biltz-schen Bestimmungen an, dass die abweichenden Werte der Dampfdichte ihre Ursache in einer Verschiedenheit der Moleculargröße finden, und ziehen den Schluss, dass es neben dem zweiatomigen Schwefelmolecül bei niedrigen Temperaturen noch ein größeres Molecül in Dampfform geben müsse, welches bei den von Biltz verwendeten Temperaturen bereits dissociiere, so dass der Schwefeldampf bei diesen Temperaturen ein Gemenge von diesem größeren Molecüle und den Molecülen S_2 vorstelle. Was die wirkliche Größe dieses in Dampfzustand noch existenzfähigen, größeren Molecüles betrifft, so gestattet das von Biltz erbrachte experimentelle Material, dem Biltz selbst⁵ eine solche Deutung und weitergehendes Beweisvermögen nicht zuerkennen will, den vom Standpunkte der Molekelassociation ausgehenden Autoren nur sehr hypothetische Schlüsse.

Ramsay⁶ war der erste, der die Resultate von Biltz durch die Annahme der damals bereits durch die Beckmann-schen Bestimmungen wahrscheinlich gemachten Existenz von Molekeln S_8 erklären zu können glaubt, sowie er auch — im Gegensatze zu Biltz — die Existenz von Molekeln S_6 durch die Biltz'schen Versuche nicht ausgeschlossen erachtet, da er den bei 520° ausgeführten Bestimmungen bei Fehlern bis

¹ Zeitschrift für phys. Chemie, III, 67, 1889.

² Riecke, ebenda, VI, 430, 1890.

³ Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., I. Bd., S. 2188.

⁴ Theoretische Chemie, (2. Aufl.), S. 415.

⁵ Zeitschrift für phys. Chemie, III, 228, 1889.

⁶ Ebenda, l. c.

zu 10% eine derartige discernierende Genauigkeit nicht zu sprechen kann.

Dennoch benützt Riecke¹ diese Resultate, um aus ihnen auf Grund seiner Ableitungen eines Gesetzes der stufenweisen Dissociation sowohl das größtmögliche Schwefelmolecül mit S_8 zu berechnen, als auch die intermediäre Existenz von Molekeln S_6 mathematisch zu erweisen, so dass er die Dissociation des Schwefeldampfes durch das Schema dargestellt sehen will: $S_8 = S_6 + S_2$, $S_6 = 3S_2$. Diese Hypothese wurde hervorgerufen durch eine auffallende Ausbuchtung in der von Biltz auf Grund seiner Dumas-Bestimmungen gezeichneten Dissociationsisobare.² Nun weisen aber diese Bestimmungen Abweichungen von 8 bis 10% auf, während Fehler von nur 5% genügen würden, um die Abweichung dieser Ausbuchtung von der regulären Curve zu erklären. Dieselbe kann also wohl eine rein zufällige sein. Die Riecke'sche Hypothese erscheint uns demnach, so einwandfrei sie auch in theoretischer Hinsicht ist, als experimentell noch nicht gestützt.

So wird denn der hypothetische Charakter dieser Ansichten auch in den Lehrbüchern (Nernst, Ostwald) betont, und der letztere erneuert nochmals eine bereits von Ramsay ausgesprochene Forderung, indem er darauf hinweist,³ dass zur definitiven Entscheidung über die Größe des in Dampfform noch existenzfähigen größeren Schwefelmolecüles noch weitere Versuche, und zwar bei tieferen Temperaturen nothwendig seien.

Zwar hat schon C. Schall⁴ zu eben dem Zwecke mit Hilfe der von ihm ausgearbeiteten Methode der Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Drucke Dichtebestimmungen des Schwefeldampfes bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt. Aber seine Resultate sind so ungenau, dass sie kaum hinreichen, die Ergebnisse von Biltz zu bestätigen, geschweige denn als experimentelles Material für weitergehende Schlüsse zu dienen. Diese Ungenauigkeit ist theilweise in der Methode selbst begründet, theils der Ausführung zuzuschreiben. Vor

¹ L. c.

² L. c., p. 940.

³ Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., II, 2, S. 328 (1897).

⁴ Berl. Ber., 23, 1701 (1890).

allem ist es klar, dass bei Bestimmungen mit Wägungen von 3 bis 5 *mg* und Ablesungen von 3 bis 5 *mm* Fehler von 4 bis 5% a priori unvermeidlich sind. Dazu kommt, dass Schall die Erfahrungen von V. Meyer in Bezug auf Form der Verdampfungsgefäße und Höhe der Anheizung unberücksichtigt gelassen hat. So ist es ganz erklärlich, dass seine vier Bestimmungen im Phenanthrendampfe untereinander Abweichungen von mehr als 15% aufweisen und seine Bestimmungen im Diphenylamindampfe zu hoch ausgefallen sind, weil die Art seines Arbeitens eine vorzeitige Condensation des Dampfes im kalten Theile des Apparates nothwendig zur Folge haben muss. Übrigens sind die Bestimmungen von Schall schon aus dem Grunde kaum von Wert, weil die den Dichten entsprechenden Druckangaben fehlen.

Aus dem gleichen Grunde sind die Versuche von Krause und V. Meyer¹ wertlos, die nach der von R. Demuth und V. Meyer² ersonnenen Modification des gewöhnlichen Luftverdrängungsverfahrens angestellt sind und bei denen die Dampfdichte des Schwefels bei der Temperatur seines eigenen Dampfes (445°) bestimmt wurde. Dasselbe gilt von den — übrigens nur ganz nebenbei erwähnten — Bestimmungen von Neuberg.³

Indessen ist auf anderem Wege Material für die Beantwortung der Frage nach der Moleculargröße des Schwefels erbracht worden.

In dem Maße, als die osmotischen Methoden zur Bestimmung des Molekelgewichtes ausgebildet wurden, sind sie zur Lösung der verschiedensten schwebenden Fragen herangezogen worden. Es ist daher nicht verabsäumt worden, die Moleculargröße des Schwefels auf dem Wege des Lösungsverfahrens zu ermitteln, und eine namhafte Zahl von Forschern hat sich bemüht, Klarheit in dieser Frage zu schaffen. Denn interessanterweise sind auch bei den nach den osmotischen Methoden ausgeführten Bestimmungen die Resultate lange Zeit

¹ Zeitschrift für phys. Chemie, VI, 5, 1890.

² Berl. Ber., 23, 311 (1890).

³ Berl. Ber., 24, 2544 (1891).

gleich fraglich geblieben und haben — wenn überhaupt — erst in jüngster Zeit zur Entscheidung geführt.

Nach Paternó und Nasini,¹ die zuerst nach dem kryoskopischen Verfahren in Benzol eine S_6 entsprechende Molekelgröße gefunden hatten, ein Resultat, das unbestätigt blieb und höchstwahrscheinlich fehlerhaft ist, schritt Beckmann² mit gewohnter Exactheit an eine Untersuchung. Seine in Schwefelkohlenstoff nach der Siedemethode ausgeführten Bestimmungen zeigten, dass dem gelösten Schwefel höchstwahrscheinlich die Formel S_8 zukommt, sind jedoch, seiner eigenen Meinung zufolge nicht genau genug, um mit unfehlbarer Beweiskraft zwischen den nur um 32 Einheiten auseinander liegenden Werten S_8 und S_9 die Entscheidung zu bringen. Eine Reihe von Autoren hat dann nach Beckmann das von ihm gefundene Molekelgewicht von S_8 bestätigt, so Hertz,³ der im Naphthalin nach der Gefriermethode, Helff,⁴ der im siedenden Schwefelkohlenstoff fast dieselben Werte wie Beckmann erhielt, Sakurai⁵ und H. Biltz,⁶ der im Nitrobenzol nach der Siedemethode ein Molekelgewicht zwischen S_7 und S_8 fand. (Zu diesen Bestimmungen von Biltz ist übrigens zu bemerken, dass sie mit Hilfe einer noch nicht sichergestellten Siedecostante des Nitrobenzols gerechnet sind.)

Die demnach ziemlich sicher erscheinende Moleculargröße S_8 wurde aber wieder in neuerer Zeit durch zwei Arbeiten in Frage gestellt. In einer ausgedehnten Arbeit haben Orndorff und Terasse⁷ wohl im siedenden Naphthalin, Xylol und Phenetol und im erstarrenden Diphenyl die Größe S_8 , aber im siedenden Toluol und Schwefelkohlenstoff S_9 , im erstarrenden Naphthalin S_7 und im Schwefelchlorür S_2 gefunden. S.D.Gloss⁸ wieder hat mit verschiedenen Schwefelmodifikationen im Naphthalin und Phosphor, nach der Gefriermethode arbeitend, Werte

¹ Berl. Ber., 21, 2153 (1888).

² Zeitschrift für phys. Chemie, V, 76 (1890).

³ Zeitschrift für phys. Chemie, VI, 358 (1890).

⁴ Ebenda, XII, 200 (1893).

⁵ Proc. Chem. Soc. 1892, 151—153; Journ. Chem. Soc. 1892, 989—1002.

⁶ Ebenda, XIX, 425 (1896).

⁷ Amer. chem. Journal, 18, 173 ff. Chem. Centr., 1896, I, 949.

⁸ Journal für phys. Chemie, 2, 421 ff. Centralblatt, 1899, I, 97.

erhalten, die schwer eine Entscheidung zwischen S_8 und S_9 gestatten. Diese Entscheidung versucht Barnes¹ zu bringen, der nach einer sehr exacten, theoretisch interessanten Methode in Schwefelkohlenstoff arbeitend, den Wert S_8 für einzig richtig und S_9 für ausgeschlossen erklärt. Die in sich widerspruchsvollen und höchst sonderbaren Resultate von Orndorff und Terasse werden endlich vollständig widerlegt durch die eingehenden und höchst exacten Versuche von Aronstein und Meihuizen,² die, in Toluol, Xylol, Naphthalin und Schwefelkohlenstoff arbeitend, somit oberhalb wie unterhalb der Umwandlungstemperatur von rhombischen in monoklinen Schwefel, sowie ober- und unterhalb seines Schmelzpunktes die constante Molekelgröße S_8 erhielten.

Die Molekelgröße des gelösten Schwefels mag sonach als die S_8 entsprechende erwiesen gelten, die Größe des Schwefeldampfmolecöles muss aber in kritischer Einschätzung der bisher vorliegenden experimentellen Daten und der daran geknüpften Betrachtungen, die wir uns der Wichtigkeit der Frage wegen hier so vollständig wiederzugeben gestattet haben, als noch nicht bestimmt und die Frage der endgiltigen Entscheidung harrend bezeichnet werden, eine Entscheidung, die nur durch Versuche erbracht werden kann, die ein Arbeiten bei bedeutend tieferen als den bislang herangezogenen Temperaturen erlauben müssen.

Zur Lösung der zweiten schwebenden Frage aber, für die Klarlegung des Dissociationsvorganges des Schwefeldampfmolecöles, bleibt noch die experimentelle Feststellung der Dissociationsisothermen, das heißt, die Ermittlung der Dichten des Schwefeldampfes als Function des Druckes bei den einzelnen Temperaturen ein unbedingtes Erfordernis, dessen Nothwendigkeit von Ostwald besonders hervorgehoben wird.

Nach diesen beiden Richtungen haben wir uns in der vorliegenden Arbeit bemüht, experimentelles Material herbeizuschaffen und die bisherigen Kenntnisse zu erweitern.

¹ Ebenda, 3, 151 ff.; Centralblatt, 1899, I, 1233.

² Verh. der königl. Akad. der Wissensch, zu Amsterdam, Juli 1898. Centralblatt, 1898, II, 1194 und 1900, I, 392 f.

B. Einleitende Vorbemerkungen.

Durch eine neue Methode der Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Drucke,¹ die wir im Vorjahre ausgearbeitet und veröffentlicht haben, waren wir in der Lage, Dampfdichtebestimmungen von Substanzen tief unter ihrem normalen Siedepunkte mit großer Genauigkeit auszuführen. Indem wir daran giengen, unser Verfahren zu neuerlichen Bestimmungen der Dampfdichte des Schwefels zu verwerten, waren wir der Ansicht, dass, insoferne es uns befähigte, Bestimmungen bis 260° unter dem Siedepunkte des Schwefels auszuführen, wir hiedurch bis zu jenen genügend tiefen Temperaturen hinabsteigen könnten, bei denen sich die Dampfdichte constant erweisen würde, weil da — wie auch Ramsay glaubte — das große S-Molecül noch vollkommen stabil sein könnte, und — wie dies bei den Molecülen P_4 und As_4 in ziemlich weitem Temperaturintervalle der Fall ist — noch keinerlei merkliche Dissociation in kleinere Molecüle zeigen würde.

Unsere ersten, bei den Temperaturen des siedenden Chino-lins (236°), Äthylbenzoat (214°) und Dimethylanilin (193°) ausgeführten Bestimmungen ergaben nun Zahlen, welche diese Ansicht zu bestätigen schienen, indem sie dem S_8 entsprechenden Molekelgewicht von 256 überaus nahe kamen. Die auf $O_2 = 1$ bezogenen Dichten wurden alle zwischen 7·5 und 7·9 gefunden (berechnet 8·0). Der Schluss auf Existenz und Beständigkeit eines Molecüles S_8 mochte also wohl erlaubt erscheinen. Wir mussten aber bald einsehen, dass die Differenzen der gefundenen Werte die Fehlergrenze unserer Versuchsanordnung überschritten. Da wir außerdem eine vollkommene Beziehung zwischen der Größe der gefundenen Dichten und den angewandten Temperaturen und Drucken zu erkennen vermochten, so mussten wir der Erkenntnis Raum geben, dass der Schwefeldampf auch schon bei diesen tiefen Temperaturen sich im Dissociationszustande befinde.

Hiemit war es aber nicht mehr zulässig, aus den bei unseren Versuchen erhaltenen Dichten schlankweg eine Molekel-

¹ Bleier und Kohn, Monatshefte für Chemie, XX, S. 505 ff. und S. 909 ff.

größe S_8 des Schwefels zu erschließen. Wir wären sonst in denselben Fehler verfallen, der seinerzeit zu der irrigen Annahme der Molekelgröße S_6 geführt hatte. Denn inconstante, um den Wert 7·8 schwankende Dichten könnten ebenso gut einem im Dissociationszustande befindlichen Schwefelmolecüle S_9 oder S_{10} entsprechen. Um einwandfrei nachzuweisen, dass S_8 der wirkliche Wert des größten, im Dampfzustande noch existenzfähigen Schwefelmolecüles sei, blieb uns, da ein Herabgehen mit der Temperatur unter 180° aussichtslos und unthunlich war, nur der folgende, wohl mühevoll, aber exacte Weg. Wenn wir zeigen konnten, dass bei gleicher Temperatur und allmählich gesteigertem Drucke die Dichte des Schwefeldampfes sich dem Werte 8 immer mehr näherte, aber so allmählich, dass sie ihn nie überschreitet, also asymptotisch, und wenn sich diese asymptotische Annäherung an S_8 für mehrere Temperaturen nachweisen ließ, dann war wohl mit zweifelausschließender Sicherheit dargethan, dass ein höheres Schwefelmolecül überhaupt nicht existiere und dass S_8 die wahre Moleculargröße des Schwefels in Dampfform bei den tiefen Temperaturen darstelle.

Wir verhehlten uns nicht, dass der hier angedeutete Weg eine völlige Verschiebung unserer Aufgabe in sich schloss, die nun nicht mehr darauf hinausgieng, Molekelgrößen zu ermitteln, sondern Dissociationserscheinungen quantitativ zu verfolgen, und wir waren uns wohl bewusst, dass eine Erfolg verheißende Inangriffnahme dieses Problems ganz besondere Ansprüche an die Methodik stelle.

Abgesehen davon, dass irgendwelche Deductionen erst aus einer sehr großen Zahl in Einklang stehender Bestimmungen zu ziehen erlaubt sein würden, mussten die Anforderungen an die Genauigkeit der Bestimmungen bedeutend verschärft werden: Fehler von 2 bis $2\frac{1}{2}\%$ nach jeder Seite, Limiten, die sonst bei Dampfdichtebestimmungen, insbesondere im Vacuum sicherlich als nicht zu weit gegriffen gelten dürften, durften, als die Beziehungen der Resultate vollkommen verwischend und den Gang der Isotherme in hohem Maße beeinflussend, nicht unterlaufen. Eine Fehlergrenze von höchstens 1% der Resultate war anzustreben und dies bei Bestimmungen, bei denen mit

Herabminderung des Anfangsdruckes und der Substanzmenge einerseits, mit Steigerung dieser beiden Factoren anderseits, um möglichst ausgedehnte Curven zu erhalten, bis zu den Extremen gegangen werden sollte, was eine bedeutende Erschwerung der Versuchsbedingungen in sich begreift.

Aber selbst wenn die Vervollkommnung der Methode das geforderte Höchstmaß der Genauigkeit gewährleisten konnte und wenn unseren Experimentalbefunden eine derartige Sicherheit innewohnen sollte, so war damit über den absoluten Wert der von uns erhaltenen Zahlen noch nicht entschieden. Es galt vor allem zu bedenken, ob unsere Methode überhaupt oder wenigstens in dem vorliegenden Falle die Möglichkeit bietet, für die Dampfdichte eines dissociierenden Körpers allgemein gültige Zahlen zu geben.

Denn da unsere Methode, gleich der von V. Meyer und Schall etc. das Princip der Sperrluft verwendet, musste zunächst klar gestellt werden, inwieweit sie des Mangels der genannten Methoden — bei dissociierenden Substanzen unbrauchbar zu sein — frei ist. Da die Erwägungen, aus welchen wir die Überzeugung von der Anwendbarkeit unserer Methode geschöpft haben, nicht nur im Mittelpunkte der vorliegenden Arbeit stehen, sondern überhaupt von principieller Wichtigkeit für die Grenzen unseres Verfahrens sind, so sei es uns gestattet, dieselben im folgenden ausführlicher darzulegen.

C. Anwendbarkeit der Methode bei dissociierenden Dämpfen.

a) Vorbemerkungen.

Die Unbrauchbarkeit des V. Meyer'schen Luftverdrängungsverfahrens für dissociierende Dämpfe beruht, wie dies Nernst¹ insbesondere überzeugend darlegt, auf der Thatsache, dass bei diesem Verfahren der Partialdruck, unter dem sich die verdampfende Substanz befindet, kein constanter oder bestimmbarer ist. Er sinkt vielmehr vom Boden der Birne an, wo er, da hier der Substanzdampf als kaum mit der Sperrluft vermischt angenommen werden kann, gleich dem Atmosphären-

¹ Theoretische Chemie (2. A.), S. 246, 413.

druck gesetzt werden darf, bis zum Drucke 0 beim Entbindungsrohre. Die Verschiedenheit des Partialdruckes in den einzelnen Dampfschichten ist aber nur dann für das erhaltene Resultat irrelevant, wenn sich der untersuchte Dampf wie ein ideales Gas verhält.

Bei dissociierenden Dämpfen aber entspricht jeder Änderung des Druckes eine Änderung der Dichte. Die für die Dampfdichte erhaltenen Werte entsprechen demnach nicht einheitlichen Dichten, sondern stellen Durchschnittswerte vor, welche sich in jedem einzelnen Falle aus einer unendlich großen Anzahl von verschiedenen Dichten zusammensetzen. Gleicherweise ist auch der der gefundenen Dampfdichte entsprechende Druck ein Durchschnittswert. Es würde sich nun, um die bei den einzelnen Bestimmungen gefundenen Durchschnittsdichten nach der Größe der ihnen entsprechenden Drucke in Vergleich setzen zu können, darum handeln, die Größe dieser Durchschnittsdrucke zu ermitteln. Dies bedeutet aber eine Schwierigkeit, welche speciell für das V. Meyer'sche Luftverdrängungsverfahren eine schier unüberwindliche ist. Sie muss es aber nicht in allen Fällen sein, wo die Verdampfung einer dissociierenden Substanz bei Gegenwart eines indifferenten Gases vor sich geht. Man muss sich nur der Art des Einflusses des indifferenten Gases auf den dissociierenden Dampf bewusst bleiben und bedenken, dass dieser Einfluss keineswegs ein regelloser — etwa durch Contactwirkung Dissociation hervorrufer — ist, sondern dass das indifferente Gas einfach als Verdünnungsmittel wirkt. Infolge dessen muss es unter Umständen möglich sein, wenigstens die relativen Beziehungen der Größe der oben erwähnten Durchschnittsdrucke zu ermitteln. Die Vermischung mit dem indifferenten Gase bedeutet — wie die Gesetze der Dissociation lehren — eine Volumzunahme, und die Größe dieser Volumzunahme (gleich Druckverminderung) entspricht natürlich der Menge (Partialdruck) des sich vermischenden indifferenten Gases. Kennt man also in den einzelnen Versuchen die Menge des Substanzdampfes einerseits (d. h. den Partialdruck der dissociierenden Substanz), kann man aber auch anderseits die Menge des sich vermischenden Sperrgases regeln, so muss sich einleuch-

tenderweise auch bei Gegenwart eines indifferenten Gases das Verhältniss der Dichten dissociierender Dämpfe bestimmen lassen, für die das Verhältniss der ihnen entsprechenden Drucke ermittelt werden kann, d. h. es müssen sich die für die Construction von Dissociationsisothermen notwendigen Vergleichswerte gewinnen lassen.

b) Erzielung relativ vergleichbarer Werte.

In dieser Beziehung eben ist unser Verfahren dem V. Meyer'schen weit überlegen, indem es im Gegensatze zu diesem erlaubt, *conforme Änderungen* des Partialdruckes des Substanzdampfes (Vergrößerung der einzubringenden Menge der Substanz) und der Menge des indifferenten Sperrgases (Erhöhung des Anfangsdruckes) vorzunehmen, während bei dem V. Meyer'schen Verfahren die Variation nur einseitig (mit der Substanzmenge) gemacht werden kann. Wenn wir nun mit Hilfe unserer Methode von zwei Dampfdichtebestimmungen unter sonst gleichen Umständen (Form und GröÙe der Birne, Temperatur, Art und Höhe der Anheizung, Versuchsanordnung und Ausführungsmodus) die zweite unter dem doppelten Anfangsdrucke mit der doppelten Substanzmenge (welch letztere doppelte Druckzunahme hervorruft) ausführen, so ist es klar, dass die bei der zweiten Bestimmung gefundene Dichte einem doppelt so großen Durchschnittsdrucke zugehört als die erste, wobei wir über die absolute GröÙe dieses Durchschnitts-(Gesamt-)Druckes uns vorläufig jeder Annahme enthalten können. Denn wenn wir uns in den beiden Bestimmungen den Dampf in übereinander liegenden Schichten getheilt denken, wobei wieder über die absolute Vertheilung von Substanzdampf und Sperrgas in diesen Schichten keinerlei Annahme gemacht zu werden braucht, so wird jedenfalls bei der zweiten Bestimmung jede der entsprechenden Schichten doppelt so viel Dampf, aber auch doppelt so viel Sperrgas enthalten wie bei der ersten, oder, was dasselbe ist, in jeder der correspondierenden Schichten wird bei der zweiten Bestimmung sowohl das Sperrgas als auch der Substanzdampf einem doppelt so großen Drucke entsprechen, infolge dessen muss auch der Durchschnittswert des Gesamtdruckes bei der zweiten

dem indifferenten Gase stattgefunden hat, wie dies z. B. bei der Methode von Malfatti und Schoop oder bei der von Biltz verwendeten Modification des Dumas'schen Verfahrens zutrifft. Dann lehren die Gesetze der Dissociation, dass der für die Dissociation in Betracht kommende Druck gleich ist dem Partialdrucke des dissociierenden Dampfes allein, der durch die Gegenwart des indifferenten Gases dann ganz unbeeinflusst bleibt. Für uns würde dieser Fall auszudrücken sein durch die Form $P = p$.

Für alle anderen, und zwar sind das die für die Luftverdrängungsverfahren praktisch vorkommenden Fälle, compliciert sich die Berechnung, und der der gefundenen Dampfdichte entsprechende Druck stellt einen Durchschnittswert vor, der sich zwischen diese beiden Grenzfälle einschließen lässt.

Dies trifft auch für unsere Bestimmungen zu, bei denen im Augenblicke der erfolgenden Ablesung die Diffusion des Substanzdampfes mit dem Sperrgase nicht nur eingetreten, sondern auch ziemlich weit vorgeschritten gelten kann. Die vollkommene Gleichförmigkeit, mit der wir unsere Bestimmungen ausführen, bietet uns einige Gewähr dafür, dass in den einzelnen Fällen die Diffusion so ziemlich gleich weit vorgeschritten ist, indem wir in genauer Übereinstimmung den Versuch dann als beendet ansehen, wenn nach constant erschienenem Maximum der Druckerhöhung ein Sinken des Manometers anzeigt, dass der Schwefeldampf entgegen seiner Schwere bis in den kalten Außenraum hinein zu diffundieren beginnt. Dann ist auch sicherlich der größere Theil des Sperrgases — das übrigens bei den von uns gewählten kleinen Anfangsdrucken π in absolut geringer Menge vorhanden ist — mit dem Schwefeldampfe vermischt, und es ist nur mehr ein kleiner Bruchtheil unvermengt übrig. Es ist nun einleuchtend, dass die absolute Größe des gesuchten Durchschnittsdruckes von der Größe dieses Bruchtheiles » $\frac{\pi}{n}$ « abhängt, und dass der Ausdruck für den Durchschnittsdruck P die Form annehmen wird $P = p + \frac{\pi}{n}$, eine Größe, die sich in die oben abgeleiteten

Limiten des Maximums $p + \pi$ und des Minimums p^1 einschließt.

Die Frage nach der exacten Bestimmbarkeit der absoluten Größe des Druckes ist also die nach der Größe des Bruchtheiles $\frac{\pi}{n}$, und es ist nun schon ersichtlich, dass die Bestimmung der unseren Dichten entsprechenden Drucke mit keinem großen absoluten Fehler wird behaftet sein können, da bei unseren kleinen Werten von π sowohl $\frac{\pi}{n}$, als schlechtestenfalls $\pi - \frac{\pi}{n}$ noch sehr kleine Größen darstellen werden.²

Was nun die thatsächliche Größe dieses Bruchtheiles $\frac{\pi}{n}$ betrifft, so lässt sich theoretisch über dieselbe nur aussagen, dass nach unserer gesamten Versuchsanordnung und nach dem Wesen unseres Verfahrens dieser Bruchtheil sicherlich kleiner als $\frac{\pi}{2}$ sein wird, und dass er mit steigender Temperatur, mit der ja die Diffusionsgeschwindigkeiten erheblich wachsen, ein immer kleinerer werden wird. Weitere theoretische Ableitungen der absoluten Größe dieses Bruchtheiles erschienen

¹ Bei noch nicht völlig diffundiertem Dampfe können einige kleinste Theilchen des Schwefeldampfes allerdings auch einen bedeutend kleineren Partialdruck wie p haben. Doch ergibt sich aus dem Verlaufe unserer Dissociationsisothermen, aus denen ja die Art der Abhängigkeit der Größe der Dichte von einer Verringerung des Druckes erhellt, dass speciell in unserem Falle die Setzung von p als Minimalgrenze für den Durchschnittsdruck in aller Strenge gilt. Alle anderen Suppositionen involvieren einen größeren Durchschnittsdruck. Die mathematischen Calculationen, die uns zu diesem Resultat geführt haben, hier wiederzugeben, würde zu weit gehen.

² Es ist klar, dass dieser Bruchtheil $\frac{\pi}{n}$ nicht in voller Strenge den unvermischten Bruchtheil des Sperrgases, sondern nur einen für die rechnerische Behandlung nothwendigen Durchschnittswert darstellt; denn thatsächlich ist das im oberen Theile der Birne befindliche Sperrgas nicht vollständig unvermischt, sondern es enthält doch geringe (nach abwärts steigende) Mengen von Schwefeldampf. Es leuchtet ein, dass diese erlaubte Annäherung keinen großen Fehler für die Druckberechnung verursachen kann, da ja diesem Durchschnittswert für die Vertheilung im oberen Theile des Verdampfungsgefäßes der Durchschnittswert für die Vertheilung im unteren Theile der Birne gegenübersteht.

uns unfruchtbar und nicht einwandfrei, und wir haben es vorgezogen, den Weg des Experimentes zur Beantwortung dieser Frage zu gehen.

Neben jenen Versuchsreihen, die zur Ermittlung der vorhin besprochenen (relativen) Dissociationsisothermen gedient hatten und bei denen, wie wir oben auseinandergesetzt haben, wir conforme Änderungen des Partialdruckes der verdampfenden Substanz p und des Anfangsdruckes π hatten eintreten lassen, haben wir sohin eine große Reihe von Bestimmungen ausgeführt, bei denen wir bei annähernd gleicher Substanzmenge nur den Anfangsdruck π auf das 2, 3, 4... n -fache steigerten. Die Vergleichung der bei solchen Versuchsreihen gewonnenen Resultate ließ nun den quantitativen Einfluss des Anfangsdruckes auf die Größe der Dichten oder — ein Rückschluss, der nach unseren schon gewonnenen Kenntnissen möglich war — auf die Größe des ihnen entsprechenden Gesamtdruckes klar erkennen. Die gefundenen Dampfdichten wurden nämlich für die Construction von Isothermen in der Weise benützt, dass als Ordinaten die Dichtewerte dienten, und als Abscissen die entsprechenden Drucke aufgetragen wurden, und zwar dies zunächst auf zweierlei Weise, indem als entsprechender Druck einmal $p + \pi$, das anderemal p in Rechnung genommen wurde.

Wie zu erwarten war, zeigten bei der ersteren Art der graphischen Darstellung die einzelnen Bestimmungen eine bedeutend größere Abweichung von der idealen Curve, die sich aus den relativen Dissociationsisothermen hatte erschließen lassen, als bei der zweiten Art, und zwar waren es besonders die Bestimmungen, bei denen unverhältnismäßig hohe Anfangsdrucke gewählt worden waren, bei denen diese Abweichungen am stärksten zutage traten. Auch darin stimmten die Ergebnisse der Versuche mit den aus der Theorie abgeleiteten Voraussichten überein, dass bei der ersten Art der graphischen Darstellung die gefundenen Dichten in diesen Fällen zu klein, bei der zweiten Art der Darstellung dieselben im Vergleich zu den anderen Bestimmungen als zu hoch erschienen.

Schon das Ausmaß dieser Abweichungen der eben besprochenen extremen Bestimmungen von der idealen Curve

gab zu erkennen, dass ein kleinerer Bruchtheil als die Hälfte des Anfangsdruckes in Rechnung zu ziehen sein müsse, und indem wir sohin des weiteren Isothermen in der erwähnten Weise, aber unter Auftragung der Drucke $p + \frac{\pi}{2}$, $p + \frac{\pi}{3}$, $p + \frac{\pi}{4}$, $p + \frac{\pi}{5}$... construierten, zeigte es sich, dass jene graphische Darstellung am vollständigsten mit der idealen Curve zusammenfiel, bei der als den Dichten entsprechender Gesamtdruck der Wert $P = p + \frac{\pi}{3}$ angenommen war. Nur für die Diphenylaminisotherme erschien der Wert $p + \frac{\pi}{4}$ als der der Wahrheit näher kommende, ein Resultat, das gleichfalls nach der Theorie zu erwarten stand.

Fragen wir nun um die Größe des Fehlers, den wir durch Aufstellung der von uns als absolute Werte des Gesamtdruckes gesetzten Ausdrücke

$$P = p + \frac{\pi}{3},$$

respective (für Diphenylamin 310°)

$$P = p + \frac{\pi}{4}$$

schlimmstenfalls begehen können, so gibt uns auch darüber der Verlauf der (relativen) Dissociationsisothermen (die wir unabhängig von jeder absoluten Druckmessung ermittelt hatten) genügenden Aufschluss. Diese Isothermen zeigen uns, dass einer Druckänderung von 100% im allgemeinen eine Änderung der Dampfdichte von höchstens 2 bis 3% entspricht, in den Theilen der Isotherme, die der Asymptote (8) nahe liegen, um noch viel weniger, nur in den Theilen der Diphenylisotherme, die sich von ihr schon weit entfernen, um ein geringes mehr bis zu 4.5%. Es würde also ein Fehler in der absoluten Druckmessung um 100% einen Gesamtfehler in den von uns gegebenen Zahlen von durchschnittlich 2 bis 3% involvieren.

Nun ist der Fehler, den wir durch Setzung von $p + \frac{\pi}{3}$ statt $p + \frac{\pi}{4}$ oder $p + \frac{\pi}{2}$ — andere Positionen sind ja nach

den graphischen Darstellungen der von uns erhaltenen Versuchsergebnisse ausgeschlossen —, also die Fehler von $\frac{\pi}{4}$, respective $\frac{\pi}{6}$ oder $\frac{\pi}{12}$ an der Gesamtgröße von P gemessen, wie sich aus den später angeschlossenen Tabellen ergibt, im allgemeinen weit weniger als 30% dieses P . Dieser Fehler involviert demnach einen Gesamtfehler in unseren absoluten Zahlenwerten von im allgemeinen weniger als 1%. (Nur für die Dampfdichten, welche um 6 liegen, steigt er bis zu 2%.) Es hat also denselben Effect, wie wenn wir die Drucke in völlig einwandfreier Weise bestimmt und in der Ermittlung der Dichten einen Fehler von — im allgemeinen — 1% begangen hätten. Da wir nun, wie wir im folgenden zeigen werden, die Bestimmung der Dichten selbst mit großer Exactheit ausgeführt haben, so sind die von uns in den Tabellen niedergelegten absoluten Zahlen, welche die den verschiedenen Drucken entsprechenden Dichten des Schwefeldampfes für fünf Temperaturen enthalten, mit Fehlern von nicht mehr als 1 bis 2% behaftet, Resultate, die besser kaum mit irgend einer anderen Methode der Dampfdichtebestimmung zu erzielen sein dürften.

Wir hegen die Überzeugung, gezeigt zu haben, dass unsere Methode, trotzdem sie, wie wir nochmals betonen wollen, im allgemeinen und a priori nicht einwandfrei die quantitative Verfolgung von Dissociationserscheinungen gestattet, in der von uns hier näher ausgeführten Weise diesem Zwecke dienstbar gemacht werden kann, und dass sie speciell in dem uns beschäftigenden Falle demselben vollkommen entsprochen hat.

D. Vervollkommnung der Methode und Erhöhung der Genauigkeit derselben.

Wir haben im vorhergehenden wiederholt betont, und es ist insbesondere aus dem eben Dargelegten klar ersichtlich geworden, dass die Vorbedingung für den Wert unserer Schlüsse die größte Genauigkeit der erhaltenen Resultate sei. Wir müssen also zunächst zeigen, dass die von uns angewandte Bestimmungsmethode die geforderten so genauen Resultate zu

liefern vermag. Man darf nun über die unter gegebenen Umständen erzielbare Genauigkeit des von uns eingeführten Verfahrens der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke¹ nicht aus jenen Belegbestimmungen urtheilen, die wir seinerzeit zum Beweise der allgemeinen Verwendbarkeit desselben angeführt haben. Diese Bestimmungen weisen häufig einen Fehler von 1 bis 2% auf, extreme Bestimmungen, d. h. solche, bei denen eine große Siedepunktsdifferenz zwischen verdampfender Substanz und Heizdampf zu überwinden und die abzulesende Druckerhöhung demnach eine kleine sein musste, auch mehr. Dass wir damals von vorneherein auf die Erzielung einer größeren Genauigkeit verzichteten, geht schon daraus hervor, dass wir bei den Ablesungen die Zehntel- und selbst die halben Millimeter vollständig vernachlässigten und immer auf ganze abrundeten. Es kam uns eben damals nur darauf an, die allgemeine Verwendbarkeit unseres Verfahrens zu Molekulargewichtsbestimmungen als eines bequemen und rasch zum Ziele führenden zu erweisen, und es war unnöthig, eine größere Genauigkeit der Resultate zu erzwingen, als sie von jedem, der die Methode zu dem gedachten Zwecke benützt, angestrebt und benöthigt wird. Im Gegensatze hiezu lag es im Wesen der vorliegenden Arbeit, gerade auf eine möglichst große Exactheit der Resultate das Hauptgewicht legen zu müssen, und das unter den schwierigsten Verhältnissen.

Die Schwierigkeit der Erzielung so genauer Resultate lag nun gerade darin, dass wir 150 bis 250° unterhalb des Siedepunktes des Schwefels arbeiteten, und dass wir außerdem bei dem geringen Spielraume, der uns für die Variation des Druckes zur Verfügung stand, gezwungen waren, in jeder Richtung bis zu den Extremen zu gehen. Während bei den niedrigsten Drucken die Substanzmengen 4 bis 5 *mg* und die Ablesungen (selbstverständlich am Paraffinölmanometer gemessen) nicht mehr als $\frac{1}{2}$ bis 1 *mm* Hg betrugen, wurden bei den Bestimmungen des anderen Extrems bei hohen Drucken wieder die Substanzmengen so gesteigert, dass bei der dadurch stattfindenden langsamen Verdampfung stets die Gefahr der vor-

¹ I. Mittheilung: Monatshefte für Chemie, Bd. XX, S. 505 ff.; II. Mittheilung: Monatshefte für Chemie, Bd. XX, S. 909 ff.

zeitigen Condensation des Schwefeldampfes im Außenraume (Diffusionsfehler) bestand. (Die Dauer der Verdampfung variierte in den beiden Extremen zwischen 5 Secunden und 9 Minuten.) Es ist natürlich, dass es uns eine recht große Anzahl missglückter Versuche kostete, bis wir die Limiten der Variationsmöglichkeiten festgestellt hatten.

Um nun unter den angedeuteten Verhältnissen den Bestimmungen die nöthige Genauigkeit und Sicherheit zu geben, bedurfte es also nach verschiedenen Seiten einer Steigerung der Exactheit des Arbeitens und einer solchen Vervollkommnung der Methode, dass dieselben unseren erhöhten Ansprüchen genügen konnten. Wir haben für die erdrückende Mehrzahl unserer Bestimmungen das in unserer II. Mittheilung über »Dampfdichtebestimmungen bei beliebigem Drucke« beschriebene Verfahren angewandt, nicht nur weil dasselbe für Bestimmungen in sehr starkem Vacuum das einzig verwendbare war, sondern auch für weniger gutes Vacuum, weil dasselbe im allgemeinen das bequemere und zugleich exactere erschien. Nur in den gebotenen Fällen, wenn die Druckerhöhung so groß war, dass das Paraffinölmanometer für die Messung derselben nicht mehr ausreichte (Nr. 1 und 2 der aufgenommenen Bestimmungen), haben wir uns des in der I. Mittheilung beschriebenen Quecksilbermanometers bedient, selbstverständlich auch unter Berücksichtigung aller im folgenden zu erwähnenden Cautelen.

Zunächst ist es selbstverständlich, dass auf die Wägung der einzuführenden Substanz große Sorgfalt verwendet wurde. Wir haben versucht, Wägungsfehler von $\frac{1}{10} mg$ auszuschließen, wobei uns die unschwierige Wägbarekeit der compacten Schwefelstückchen sehr zu statten kam. Um auch diesen Fehler möglichst bedeutungslos zu machen, d. h. um auch bei den extremsten Bestimmungen nicht unter die Grenzen genauer Wägbarekeit gehen zu müssen, und um uns anderseits mit der Menge der einzuführenden Substanz in weiteren Grenzen bewegen zu können, haben wir für unsere gläsernen Verdampfungsbirnen weitaus größere Dimensionen gewählt, als bisher. Der Heizraum der von uns benützten Birnen betrug 800 bis 900 cm^3 , während der Außenraum infolge der engen Stiele der Birnen (der innere Durchmesser der letzteren betrug wie immer 6 mm)

nicht viel über den gewohnten (12 cm^3) anstieg. Ein solches Verhältnis zwischen constant erhitztem Raume und Außenraum erhöhte eo ipso, wie aus den Ableitungen in unserer I. Mittheilung ersichtlich gemacht ist, die Genauigkeit der Bestimmungen. Andererseits ermöglichte die bedeutende Verlängerung der Birnenstiele (welche 50 bis 52 cm lang waren, wovon 40 cm sich innerhalb des Heizmantels befanden) eine viel bessere Anheizung.

Überhaupt wurde jetzt auf die Anheizung, die wir früher etwas sorglos behandelt hatten, die größte Sorgfalt verwendet. Die Heizflüssigkeiten wurden mehrmals bis auf einheitlichen Siedepunkt fractioniert und dieser im Laufe der Benützung wiederholt überprüft. Auch die absolute Höhe der Anheizung, welche durch die Länge der Stiele der Verdampfungsgefäße und durch die Höhe des Heizmantels gegeben ist, wurde immer mehr und mehr vergrößert. Denn je höher wir unsere Ansprüche an die Genauigkeit der Bestimmungen stellten, desto mehr mussten wir dafür sorgen, dass die Sicherheit der Bestimmungen nicht durch vorzeitige Diffusion des Dampfes in den oberen kalten Theil des Stiels der Birne gefährdet werde; der Heizmantel, der in Bezug auf die Höhe der Anheizung bis zu einer gewissen Temperatur erprobt war, reichte für höhere Temperaturen (insbesondere das Diphenylamin) nicht mehr aus. Schließlich genügte ein Heizmantel von 85 cm Höhe unseren gesteigerten Ansprüchen. Derselbe bestand aus $2\frac{1}{2}\text{ mm}$ starkem Kupferblech und war an seinem Boden abgeflacht und stark verbreitert (bis zu einem Durchmesser von 18 cm), um für mehrere daruntergestellte Teclu-Brenner bequem Platz zu bieten. Um die Wärmeausstrahlung des Heizmantels zu verhindern, war derselbe von einem doppelten cylindrischen Mantel aus Eisenblech umgeben, welcher demnach als doppelter Luftmantel wirkte. In diesen Heizmantel wurde die Birne immer bis zu der gleichen Tiefe eingesetzt, und zwar derart, dass ungefähr 40 cm des Stieles noch von dem Heizdampfe umspült waren. Da der breite (untere) Theil der Birne auch durchschnittlich eine Länge von 40 cm besaß, so betrug die Heizhöhe im allgemeinen 80 cm .

Von größter Wichtigkeit war auch die Gleichmäßigkeit der Anheizung, und wir kamen zu der Erkenntnis, dass trotz des doppelten Luftmantels die Anheizung nur dann eine vollkommen sichere und von den Schwankungen des Gasdruckes unabhängige war, wenn der Heizdampf aus dem Mantel (wenigstens eine Viertelstunde lang vor dem Versuche bereits) ziemlich stark herausrauchte. Es ist selbstverständlich, dass dieser herausdampfende Qualm die Annehmlichkeit des Arbeitens nicht vermehrte, besonders da die basischen Dämpfe — ganz vornehmlich das Chinolin — von nicht zu leugnender übler Wirkung waren. Doch nur so war — dafür aber auch vollkommene — Temperaturconstanz zu erreichen. Diese äußerte sich in der vollkommenen Constanz des Paraffinöles im Differentialmanometer bei geschlossenem Hahne *b*.

Auf diese Beobachtung der vollkommenen Constanz des Manometers vor jeder Bestimmung wurde der größte Wert gelegt und die Substanz wurde nicht früher in den Verdampfungsraum einfallen gelassen, bevor nicht das Manometer bei geschlossenem Hahne *b* sich wenigstens 5 Minuten lang vollständig constant gezeigt hatte.

Die Ablesung an der Millimeterscala des Manometers konnte auch mit viel größerer Genauigkeit ausgeführt werden, als wir früher gedacht hatten. Zu diesem Zwecke wurde bei weißem Hintergrunde ein Kerzchen derart vorne schief oberhalb des Paraffinölniveaus gehalten, dass dasselbe einen scharf abgegrenzten dunkeln Meniscus zeigte, welcher sehr genau abgelesen werden konnte. Nach Erlangung einiger Übung waren unsere Ablesungen kaum mit einem Fehler von $\frac{1}{10}$ mm behaftet, was circa $\frac{1}{150}$ mm Quecksilbergengenauigkeit entspricht.

Die gleiche Sorgfalt wurde auch auf die Beobachtung der nach Beendigung der Verdampfung der Substanz wieder eintretenden Constanz des Manometerstandes gelegt. Diese Constanz musste eine wohl messbare Zeit (4 bis 5 Minuten für höhere Drucke, bei niedrigen Drucken genügen auch 1 bis 2 Minuten) dauern, ehe das Paraffinöl infolge eintretender Diffusion des Dampfes in den kalten Theil des Stieles langsam zu sinken begann, und es wurde unnachsichtlich jede Bestimmung ver-

worfen, die in Bezug auf eingetretene Constanz (»Diffusionsfehler«) nicht alle Zweifel ausschloss.

Welchen Erfolg die peinliche Beobachtung aller dieser Maßnahmen zur Erhöhung der Genauigkeit des Verfahrens gewährleistete, konnten wir am besten aus den Dampfdichtebestimmungen von reinem Cymol ansehen, die wir immer wieder zur Überprüfung der in Rechnung gezogenen Constanten, sowie zur Vergewisserung über die Exactheit unserer Versuchsanordnungen in unsere Schwefeldichtebestimmungen einflochten. Dieselben zeigten stets eine Übereinstimmung bis auf schlechtestenfalls 0.3% . Es lässt sich demnach unter günstigen Verhältnissen, wenn der Druck und die Ablesungen nicht allzu klein sind und die Verdampfung nicht zu schwierig erfolgt, bei Dampfdichtebestimmungen dieselbe Genauigkeit erreichen wie bei quantitativen Elementaranalysen.

Wenn nun auch bei den Bestimmungen der Schwefeldampfdichten infolge der vielen erschwerenden Umstände eine solche Übereinstimmung wie beim Cymol selbstredend nicht zu erzielen war, so kann man dennoch aus dem Gesagten auf die Genauigkeit unserer Resultate schließen. Und thatsächlich wichen unter gleichen Bedingungen unternommene Schwefeldichtebestimmungen (abgesehen von den extremsten Vacuumbestimmungen) nie um mehr als höchstens 2% von einander ab, und wir können sagen, dass in den später wiedergegebenen Tabellen sich keine einzige Bestimmung findet, deren Richtigkeit nicht durch die Resultate einer oder mehrerer anderer Bestimmungen erhärtet erscheint.

E. Ausführung der Bestimmungen.

Der Apparat, dessen wir uns bei unseren Bestimmungen bedienten, war, wie bereits erwähnt, genau der in unserer II. Mittheilung über Dampfdichtebestimmung bei beliebigem Drucke (l. c.) beschriebene und daselbst in Figur 2 abgebildete. Nur haben wir den freien Ansatz des Hahnes *a* durch ein Kautschukschlauchstück dicht mit einem Dreiweghahne verbunden, der in der einen Stellung den Apparat mit der Quecksilber-, respective Wasserstrahlpumpe in Verbindung setzte, in der anderen die Füllung der Birne mit Stickstoff gestattete.

Denn obwohl die Verbindung des Schwefeldampfes mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft zu SO_2 unter unseren Versuchsbedingungen nur zum geringsten Theile eintreten und keinen beträchtlichen Fehler verursachen konnte, eine Voraussetzung, die wir auch durch besonders angelegte Versuche bestätigt fanden, so haben wir doch die Berührung des Schwefeldampfes mit dem Luftsauerstoff sorgfältig vermieden, indem wir die Verdampfung des Schwefels in einer reinen Stickstoffatmosphäre vor sich gehen ließen. Dieser Stickstoff war aus Natriumnitrit-Chlorammonium unter Zusatz von Kaliumdichromat¹ bereitet, gereinigt und in einem Gasometer aufgespeichert. Aus diesem gelangte er unter Passierung von Reinigungs- und Trocknungsgefäßen durch eine gasdichte Leitung zu dem Dreiweghahn. Nachdem der Schwefel in den Warteraum eingeführt und die Anheizung in gewohnter Weise in Gang gesetzt war, wurde die Birne bei abgesperrtem Vacuumreservoir evacuirt und hierauf durch den zweiten Weg des Dreiweghahnes mit reinem getrockneten Stickstoff gefüllt. Das nun nur noch wenig Luft (Sauerstoff) enthaltende Gasgemenge wurde wieder abgesaugt, wieder Stickstoff einströmen gelassen, leergepumpt, und diese Operation fünf- bis sechsmal wiederholt, so dass vor der Verdampfung sicherlich aller Sauerstoff aus dem Apparate verdrängt war.

Der Schwefel, den wir zu unseren Versuchen verwendeten, war von Trommsdorf bezogener reiner Stangenschwefel. Seine Reinheit war selbstverständlich durch eine Analyse geprüft.

0.1806 g des verwendeten Schwefels gaben, mit Salpetersäure und Bromwasser zu Schwefelsäure oxydiert und mit Baryumchlorid gefällt, 1.3149 g Baryumsulfat. Das entspricht 0.18058 g Schwefel oder 99.99%.

Mit Hilfe eines scharfen Messers wurde der Schwefel in compacte Stückchen, die oberflächlich sorgfältig gereinigt und geglättet waren, geschnitten, in welcher Form eine sehr genaue Wägung möglich war. Die Einführung in den Warteraum der

¹ Die Entwicklung des Stickstoffes geht viel ruhiger, gleichmäßiger und weitaus reinlicher vor sich, wenn man, entgegen den bisherigen Vorschriften, zu der erwärmten Lösung von Chlorammon und Kaliumdichromat die Nitritlösung langsam tropfenweise zufließen lässt.

Birne geschah mit Hilfe eines aus Platinblech zusammengebogenen Säckchens, in dem der Schwefel vollständig geborgen und umhüllt ruhte, so dass er beim Herabfallen nicht mit dem heißen Stiele der Birne in Berührung kommen und etwas anmelzen konnte.

Die Menge des für die Bestimmungen verwendeten Schwefels variierte von dem Minimum 0.0038 g bis zu dem Maximum 0.215 g .

Für die Vergleichbarkeit der Resultate wäre es am wünschenswertesten gewesen, wenn alle Bestimmungen in einem und demselben Verdampfungsgefäße hätten ausgeführt werden können. Leider war dies aber nicht möglich, da die Birnen infolge ihrer unhandlichen Form häufigen Brüchen ausgesetzt waren. Bei der schwierigen Herstellung dieser großen Glasgefäße war es auch nicht möglich, eine zerbrochene Birne durch eine neue von genau den gleichen Dimensionen und dem gleichen Inhalt zu ersetzen. Selbstverständlich wurde von jeder Birne, bevor dieselbe in Gebrauch genommen wurde, die Constante sowohl durch Umrechnung aus den Constanten der früher benützten Birnen, als auch jedesmal empirisch mit Hilfe wohlgereinigten Cymols gewissenhaftest bestimmt.

Da wir für die Ermittlung der Constanten Cymol benützt haben, so beziehen sich unsere gefundenen Molekelgewichte eigentlich nicht auf $\text{O}_2 = 32$, sondern auf $\text{C}_{10}\text{H}_{14} = 134$, was aber keinen nennenswerten Unterschied macht.

Der Einfluss der Verschiedenheit der Birnen auf das Mischungsverhältnis zwischen Schwefeldampf und Stickstoff, welcher ja für den durchschnittlichen Dissociationszustand des Schwefeldampfes maßgebend ist, war zwar gewiss nicht ganz belanglos, aber bei der Ähnlichkeit der Formen und approximativen Gleichheit der Dimensionen — außer Birne 1, die zwar in gleicher Form und gleichen Größenverhältnissen geblasen, aber weitaus kleiner war — doch so gering, dass der Vergleichbarkeit der Resultate kein Abbruch geschehen konnte, wie man sich aus den später angeführten Tabellen überzeugen kann. Übrigens haben wir, da es vielleicht für eine spätere Benützung der von uns gegebenen Zahlen nothwendig erscheinen mag, die Dimensionen der einzelnen Verdampfungs-

gefäße genau zu kennen, dieselben in einer kleinen Tabelle zusammengestellt, die wir hier wiedergeben.

Tabelle 1.

Dimensionen der zu den Dichtebestimmungen verwendeten Gefäße.

Nr.	Länge	Äußerer Durchmesser	Länge des Stieles	Volumen	Wandstärke	Anzahl der mit der Birne ausgeführten Bestimmungen
	des unteren verbreiterten Theiles					
1	31 <i>cm</i>	43 <i>mm</i>	52 <i>cm</i>	393 <i>cm</i> ³	dünnwandig	14
2	37	59	49	830	mittelstark	14
3	40	58	50	873	dickwandig	2
4	37·5	59	50	838	dickwandig	25
5	36	61	50	907	dünnwandig	20
6	38	59	49	856	dickwandig	13
7	40	51	48	774	dünnwandig	1
8	37·5	59	50	858	mittelstark	1

Die Reinigung der benützten Birnen von dem in ihnen niedergeschlagenen Schwefel bereitete uns anfänglich nicht geringe Schwierigkeiten, da der Schwefel sich zum größten Theile in unlöslichen Modificationen vorfand und durch keines der bekannten Lösungsmittel zu entfernen war. Am raschesten führte uns, wie wir später fanden, folgende Reinigungsmethode zum Ziele. Wir brachten sofort nach jeder Bestimmung in die noch warme Birne etwas gefälltes CaCO_3 , mit dem sich der Schwefel durch trockene Erwärmung zu CaS vereinigt. Dieses wurde durch verdünnte Salzsäure ausgewaschen und die letzten noch verbliebenen Spuren von rein vertheiltem Schwefel mit Hilfe von Toluol entfernt. Bei der Verwendung von Diphenylamin als Heizflüssigkeit wurde uns die Reinigung der Verdampfungsgefäße insofern erleichtert, als bei der Temperatur vor 310° sich der Schwefeldampf spontan mit dem Sauerstoffe der Luft verband, wenn wir nach Beendigung der Bestimmung Luft in den noch nicht abgekühlten Apparat einströmen ließen.

Dann trat (lange ehe sich der Druck mit dem äußeren Atmosphärendrucke ausgeglichen hatte) unter Erscheinung der bläulichen Schwefelflamme eine explosionsartige Verbrennung des Schwefels ein.

Eine ganz besondere Erschwerung in der Ausführung der Bestimmungen bestand darin, dass wir auf Grund der in Kapitel »Anwendbarkeit der Methode« dargelegten Erwägungen gezwungen waren, den Anfangsdruck im Verhältnisse zu der durch die Verdampfung erfolgenden Druckzunahme möglichst klein zu wählen, um den bei der absoluten Druckbestimmung begangenen Fehler von vorneherein möglichst klein zu machen. Es war infolge dessen unmöglich zu vermeiden, dass wir in sehr vielen Fällen den Anfangsdruck thatsächlich zu klein wählten, so dass ein Theil des Schwefeldampfes noch vor erfolgter Ablesung in den kalten Theil des Stieles der Birne diffundirte, wodurch naturgemäß die Resultate etwas zu hoch ausfielen. Auf diese Weise sind uns im ganzen ungefähr 70 Bestimmungen durch den Diffusionsfehler missglückt.¹

Namentlich im Diphenylamindampf waren wir schließlich gezwungen, bei sehr starkem Vacuum die Anfangsdrucke höher zu wählen, als es ursprünglich in unserer Absicht lag, nachdem wir zunächst circa 40 mehr oder weniger zweifelhafte Bestimmungen bei dieser Temperatur ausgeführt hatten. Die auffallend größere Diffusionsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes bei 310° gegenüber den niedrigeren Temperaturen erklärt sich wohl theilweise aus dieser höheren Temperatur

¹ Es mag scheinen, als ob wir durch größere Aufmerksamkeit diese verlorene Mühe hätten ersparen können. In Wirklichkeit war es aber anfänglich äußerst schwierig zu beurtheilen, welche Bestimmungen fehlerhaft waren, da die Diffusion durchaus nicht immer sofort in starkem Maße auftrat und die fehlerhaften Resultate gewöhnlich nur um 1 bis 5% zu hoch waren. Erst nach Erlangung größerer Übung konnten wir eine ziemliche Sicherheit in der Beurtheilung derartiger Bestimmungen gewinnen (das Hauptcriterium für den Diffusionsfehler bestand, wie schon erwähnt, in der Dauer der Constanz des Manometerstandes am Ende der Verdampfung). Da wir übrigens jede nur einigermaßen zweifelhafte Bestimmungen ausgeschieden und sofort mit etwas größerem Anfangsdrucke wiederholt haben, so können wir behaupten, dass die in die Tabellen aufgenommenen Bestimmungen von diesem Fehler sicher frei sind.

selbst, mit der die Diffusionsgeschwindigkeit im quadratischen Verhältnisse wächst, theilweise aber auch aus der Verkleinerung der Schwefelmolecüle. Dieser Schwefeldampf enthält bei starkem Vacuum offenbar bereits eine größere Anzahl von S_2 -Molecülen (besonders im oberen Theile der Birne), welche naturgemäß bedeutend rascher entgegen ihrer Schwere nach oben diffundieren als die schweren S_8 -Molecüle, zumal ihr specifisches Gewicht nun nicht mehr so unverhältnismäßig größer ist als das des Stickstoffes.

F. Die Resultate.

Im folgenden wollen wir uns nun erlauben, die Resultate mitzutheilen, die wir bei 90 von uns ausgeführten Bestimmungen erhalten haben. Diese hier niedergelegten Bestimmungen stellen nur den kleineren Theil der von uns im Verlaufe unserer Untersuchung durchgeführten vor. Aber wir haben von unseren Bestimmungen, deren Gesamtzahl gegen 200 betrug, nur diejenigen aufgenommen, die nach jeder Richtung hin uns als vollkommen einwandfrei galten.

Wir geben unsere Resultate einerseits in Form von Tabellen, anderseits in Form graphischer Darstellung, in beiden Formen als Isothermen auf Grund der von uns herangezogenen Untersuchungstemperaturen von 310, 262, 236, 214 und 192°, die wir durch Verwendung der Heizdämpfe Diphenylamin, beziehungsweise Amylbenzoat, Chinolin, Äthylbenzoat und Dimethylanilin erzeugt haben.

In den Tabellen bedeutet die erste Colonne die forlaufende Nummer der aufgenommenen Bestimmungen, die zweite bis vierte Colonne bezieht sich auf die für die Bestimmung benützte Birne, deren Dimensionen ja, wie bereits erwähnt, nicht ganz ohne Einfluss auf das Resultat sind, die fünfte Colonne enthält die für die Bestimmung verwendete Substanzmenge in Grammen, die sechste den Anfangsdruck (π) in Millimetern Hg, die siebente die Ablesung am Paraffinölmanometer, die achte die Reduction dieser Ablesung auf Millimeter Hg, welche nichts anderes als der Partialdruck des Schwefeldampfes (p) ist; in der neunten Colonne findet sich das auf Grund dieser Ablesung (7.) und der »Constante« (4.) nach bekannter Formel berechnete scheinbare

Molekelgewicht des Schwefels (M), in der zehnten Colonne ist D die auf $O_2 = 1$ bezogene Dampfdichte, welche für den Schwefel gleichbedeutend ist mit der Anzahl der Atome im Molecüle; die letzte Colonne endlich enthält den der gefundenen Dampfdichte entsprechenden Durchschnittsdruck P , welcher, wie oben erläutert wurde, für die Diphenylaminbestimmungen nach der Form $p + \frac{\pi}{4}$, für die übrigen Bestimmungen nach der Form $p + \frac{\pi}{3}$ berechnet ist.

Tabellarische Zusammenstellung der bei unseren Bestimmungen erhaltenen Resultate.

Nr.	Verwendete Birne			S g	π mm Hg	Ab- lesung mm Paraf- finöl	p mm Hg	M	D O ₂ = 1	P mm Hg
	Nr. der Tabelle	Volum cm ³	Con- stante mm Paraf- finöl							

Tabelle 2.

Bestimmungen im Diphenylamin $t = 310^\circ$.

1	1	393	86.1*	0.1167	39	—*	42.3*	237.5	7.42	52.0
2	4	838	41.9*	0.2131	44.5	—*	38.1*	234.4	7.33	49.2
3	1	393	1316	0.0958	45.4	530	31.2	237.9	7.43	42.5
4	2	830	644	0.1792	44.2	493.5	29.0	233.9	7.31	40.0
5	1	393	1316	0.0955	34.5	529	31.1	237.6	7.43	39.7
6	1	393	1316	0.0947	29	528.5	31.1	235.8	7.37	38.3
7	1	393	1316	0.0891	27.8	497.0	29.2	235.9	7.37	36.1
8	1	393	1316	0.0865	27.0	480.7	28.3	236.8	7.40	35.0
9	2	830	644	0.1730	27	478	28.1	233.1	7.28	34.8
10	1	393	1316	0.0793	27	444.5	26.1	234.8	7.34	32.9
11	2	830	644	0.1603	26	447	26.3	230.9	7.22	32.8
12	1	393	1316	0.0764	23.5	432	25.4	232.7	7.27	31.3

* Diese beiden Bestimmungen wurden mit dem Hg-Manometer ausgeführt.

Nr.	Verwendete Birne			S g	π mm Hg	Ab- lesung mm Paraf- finöl	p mm Hg	M	D O ₂ = 1 mm Hg	P mm Hg
	Nr. der Tabelle	Volum cm ³	Con- stante mm Paraf- finöl							
13	1	393	1316	0·0679	22·3	383	22·5	233·3	7·29	28·1
14	2	830	644	0·1222	21·5	344·5	20·3	228·4	7·14	25·7
15	1	393	1316	0·0569	22·2	323·3	19·0	231·6	7·24	24·5
16	4	838	639	0·1246	15·3	351·2	20·7	226·7	7·08	24·5
17	4	838	639	0·1098	18·4	308·7	18·2	227·3	7·10	22·8
18	8	858	624	0·0855	18·6	234·9	13·8	227·1	7·10	18·4
19	1	393	1316	0·0397	18·2	228·2	13·4	228·9	7·15	17·9
20	1	393	1316	0·0365	17·5	212·2	12·5	226·4	7·07	16·9
21	5	907	591	0·0540	28·5	143·8	8·5	221·9	6·93	15·6
22	5	907	591	0·0400	36·5	109·1	6·4	216·7	6·77	15·5
23	4	838	639	0·0687	14·5	193·5	11·3	226·9	7·09	14·9
24	6	856	626	0·0741	10·4	206·7	12·2	224·4	7·01	14·8
25	2	830	644	0·0679	11·9	199·3	11·7	219·4	6·86	14·7
26	1	393	1316	0·0276	11·2	165·3	9·7	219·7	6·87	12·5
27	4	838	639	0·0542	10·8	155·9	9·2	222·2	6·94	11·9
28	2	830	644	0·0511	7·5	152·2	9·0	216·2	6·76	10·9
29	7	774	688	0·0388	15·3	120·3	7·1	221·9	6·93	10·9
30	6	856	626	0·0510	8·5	144·5	8·5	220·9	6·90	10·6
31	1	393	1316	0·0229	8·6	140·0	8·2	215·2	6·72	10·4
32	4	838	639	0·0389	7·3	117·2	6·9	212·1	6·63	8·7
33	5	907	591	0·0425	7·8	114·3	6·7	219·8	6·87	8·6
34	2	830	644	0·0339	5·6	100·7	5·9	216·8	6·77	7·3
35	2	830	644	0·0280	8·6	84·8	5·0	212·6	6·64	7·1
36	6	856	626	0·0155	14·3	46·5	2·7	208·5	6·50	6·3
37	4	838	639	0·0251	6·6	75·5	4·4	212·4	6·64	6·0
38	6	856	626	0·0248	5·3	72·1	4·2	215·3	6·73	5·5
39	6	856	626	0·0199	4·3	58·9	3·5	211·5	6·61	4·6
40	6	856	626	0·0141	4·8	43·5	2·6	202·9	6·34	3·8
41	5	907	591	0·0118	4·5	33·9	2·0	205·7	6·43	3·1

Nr.	Verwendete Birne			S g	π mm Hg	Ab- lesung mm Paraf- finöl	p mm Hg	M	D O ₂ = 1	P mm Hg
	Nr. der Tabelle	Volum cm ³	Con- stante mm Paraf- finöl							
42	6	856	626	0·0084	4·5	26·7	1·6	196·9	6·15	2·7
43	5	907	591	0·0088	3·5	25·8	1·5	201·6	6·30	2·4
44	5	907	591	0·0068	3·2	20·4	1·2	197·0	6·16	2·0
45	6	856	626	0·0064	3·2	21·0	1·2	190·8	5·96	2·0
46	6	856	626	0·0044	3·4	14·2	0·8	194·0	6·06	1·7
47	5	907	591	0·0038	3·6	12·1	0·7	185·6	5·80	1·6

Tabelle 3.

Amylbenzoat $t = 262^\circ$.

48	4	838	595	0·1023	10·6	254	14·9	239·6	7·49	18·4
49	6	856	583	0·0789	11·0	191·7	11·3	240·1	7·50	15·0
50	4	838	595	0·0766	7·6	190·1	11·2	239·7	7·49	14·7
51	5	907	550	0·0736	9·5	170·5	10·0	237·4	7·42	13·2
52	5	907	550	0·0649	6·9	150·4	8·8	237·3	7·42	11·1
53	2	830	601	0·0521	9·3	133·3	7·9	234·9	7·34	11·0
54	4	838	595	0·0526	4·8	131·6	7·7	237·8	7·43	9·3
55	4	838	595	0·0436	4·1	110·8	6·5	234·1	7·32	7·9
56	4	838	595	0·0326	8·8	82·6	4·9	234·9	7·34	7·8
57	6	856	583	0·0272	4·4	67·6	4·0	234·6	7·33	5·5
58	3	873	575	0·0294	3·1	72·0	4·2	234·8	7·34	5·2
59	3	873	575	0·0184	2·9	46·2	2·7	229·0	7·16	3·7
60	4	838	595	0·0136	2·8	35·4	2·1	228·6	7·14	3·0
61	5	907	550	0·0096	1·9	23·6	1·4	223·7	6·99	2·0
62	4	838	595	0·00825	2·2	22·0	1·3	223·1	6·97	2·0
63	6	856	583	0·0072	1·5	19·1	1·1	219·8	6·87	1·6
64	5	907	550	0·00624	1·8	16·1	0·9	213·2	6·66	1·5

Nr.	Verwendete Birne			S g	π mm Hg	Ab- lesung mm Paraf- finöl	p mm Hg	M	D O ₂ = 1	P mm Hg
	Nr. der Tabelle	Volum cm ³	Con- stante mm Paraf- finöl							

Tabelle 4.

Chinolin $t = 236^\circ$.

65	4	838	573	0.0528	6.2	123.4	7.3	245.2	7.66	9.4
66	4	838	573	0.0483	5.7	114.1	6.7	242.6	7.58	8.6
67	2	830	578	0.0423	5.0	100.1	5.9	244.2	7.63	7.6
68	2	830	578	0.0296	4.0	70.1	4.1	244.1	7.63	5.4
69	5	907	529	0.0315	4.0	68.9	4.1	241.9	7.56	5.4
70	4	838	573	0.0234	3.5	55.8	3.3	240.3	7.51	4.5
71	2	830	578	0.0124	2.5	31.0	1.8	231.2	7.23	2.6
72	6	856	560	0.0087	1.9	21.8	1.3	223.5	6.98	1.9
73	5	907	529	0.0064	1.6	15.3	0.9	221.3	6.92	1.4

Tabelle 5.

Äthylbenzoat $t = 214^\circ$.

74	4	838	542	0.0216	4.3	46.9	2.8	249.6	7.80	4.2
75	5	907	500	0.0225	4.5	45.8	2.7	245.7	7.67	4.2
76	4	838	542	0.0199	4.1	43.7	2.6	246.8	7.71	4.0
77	4	838	542	0.0180	3.9	39.8	2.3	245.1	7.66	3.6
78	5	907	500	0.0125	2.4	25.9	1.5	241.3	7.54	2.3
79	2	830	550	0.0107	2.2	24.1	1.4	244.2	7.63	2.1
80	5	907	500	0.0086	1.6	18.2	1.1	236.3	7.38	1.6
81	5	907	500	0.0083	1.6	17.8	1.0	233.2	7.29	1.5
82	4	838	542	0.0054	1.3	12.7	0.8	230.4	7.20	1.2

Nr.	Verwendete Birne			S g	π mm Hg	Ab- lesung mm Paraf- finöl	p mm Hg	M	D O ₂ = 1	P mm Hg
	Nr. der Tabelle	Volum cm ³	Con- stante mm Paraf- finöl							
Tabelle 6.										
Dimethylanilin <i>t</i> = 192°.										
83	4	838	521	0·0120	1·9	24·9	1·5	251·1	7·85	2·1
84	4	838	521	0·0115	1·8	24·3	1·4	246·6	7·71	2·0
85	5	907	487	0·0095	1·7	19·2	1·1	240·9	7·53	1·7
86	5	907	487	0·0099	1·4	19·4	1·1	248·5	7·77	1·6
87	4	838	521	0·0092	1·4	19·6	1·2	244·6	7·64	1·6
88	2	830	526	0·0080	1·6	17·4	1·0	241·8	7·56	1·5
89	5	907	487	0·0072	1·3	14·6	0·9	240·2	7·51	1·3
90	4	838	521	0·0040	1·2	8·7	0·5	239·4	7·48	0·9

Aus den vorstehenden Tabellen, welche nach fallendem Gesamtdrucke P angeordnet sind, geht die Abhängigkeit der Dampfdichte von diesem Drucke schon ganz deutlich hervor. Noch klarer aber wird die Art dieser Abhängigkeit durch die graphische Darstellung der Dissociationsisothermen, wie sie in Fig. 1 bis 5 gegeben ist. Bei dieser graphischen Darstellung wurden, wie schon erwähnt, die Dichten auf die Ordinatenaxe aufgetragen, während auf die Abscissenaxe die entsprechenden Drucke, wie sie sich in der eilften Colonne der Tabellen berechnet finden, aufgetragen sind. Durch die den einzelnen Bestimmungen entsprechenden Kreuzchen ist eine Curve hindurchgezogen, welche den idealen Gang der Isotherme andeuten soll, während die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen von dieser Curve den unvermeidlichen Versuchsfehlern entsprechen. Diese Dissociationsisothermen geben demnach ein Bild für das dem Ansteigen des Druckes entsprechende Anwachsen der Dichte des Schwefeldampfes. Die die obere

Begrenzung der einzelnen Systeme bildende Horizontale, welche die Dampfdichte 8 bedeutet, ist zugleich die Asymptote, welcher sich die einzelnen Curven nähern, und man kann es aus dem Verlaufe jeder einzelnen ganz deutlich erkennen, dass keine derselben, in die Unendlichkeit extrapoliert, über diesen Wert hinausgehen würde.

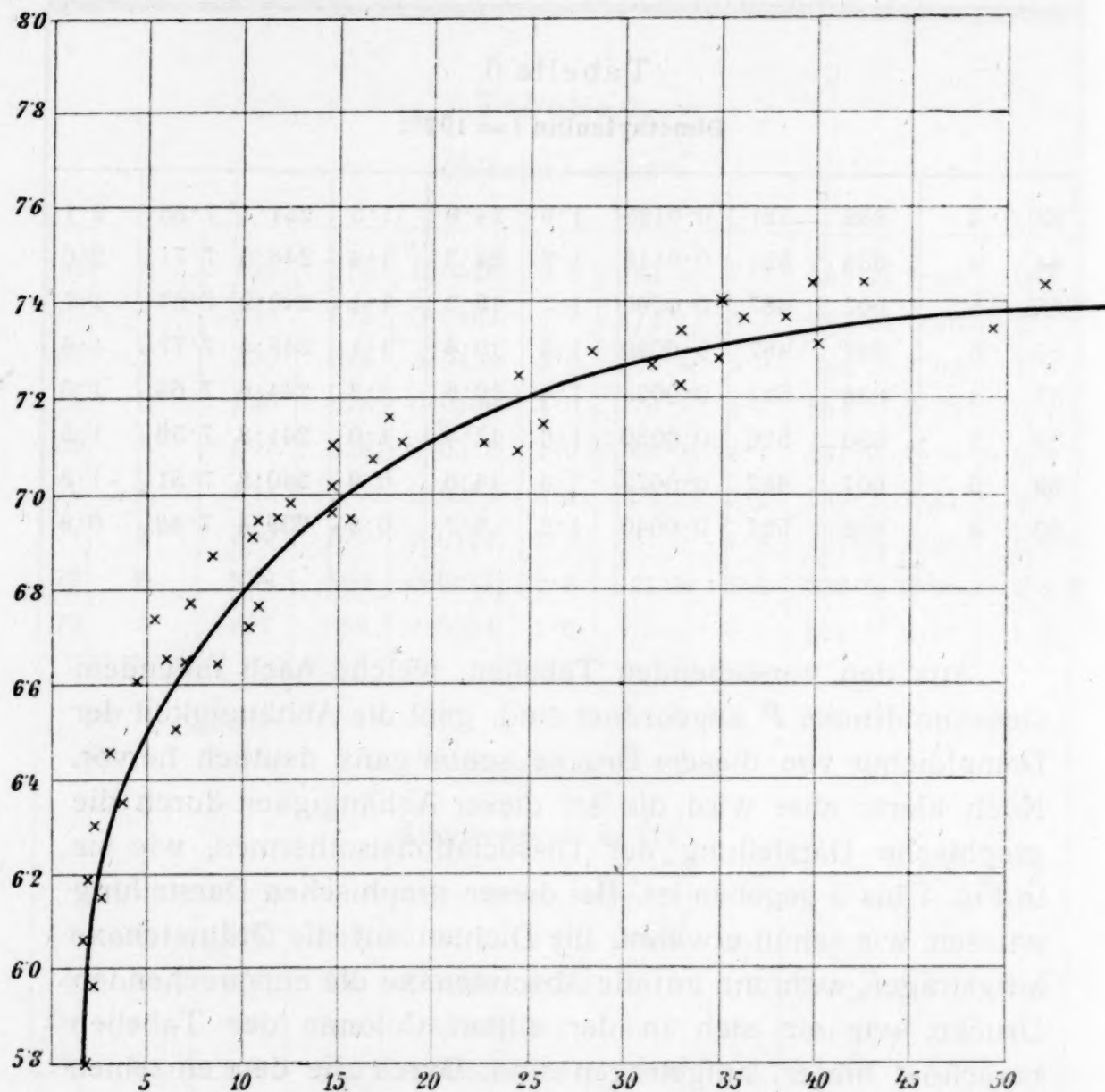


Fig. 1.

Dissociationsisotherme des Schwefeldampfes bei 310° .

Damit diese Curven vergleichbare Bilder ergeben, war es nothwendig, dass dieselben ungefähr in den gleichen Dimensionen gehalten seien. Da nun aber bei den Diphenylaminbestimmungen der höchste Druck ungefähr zwanzigmal so groß

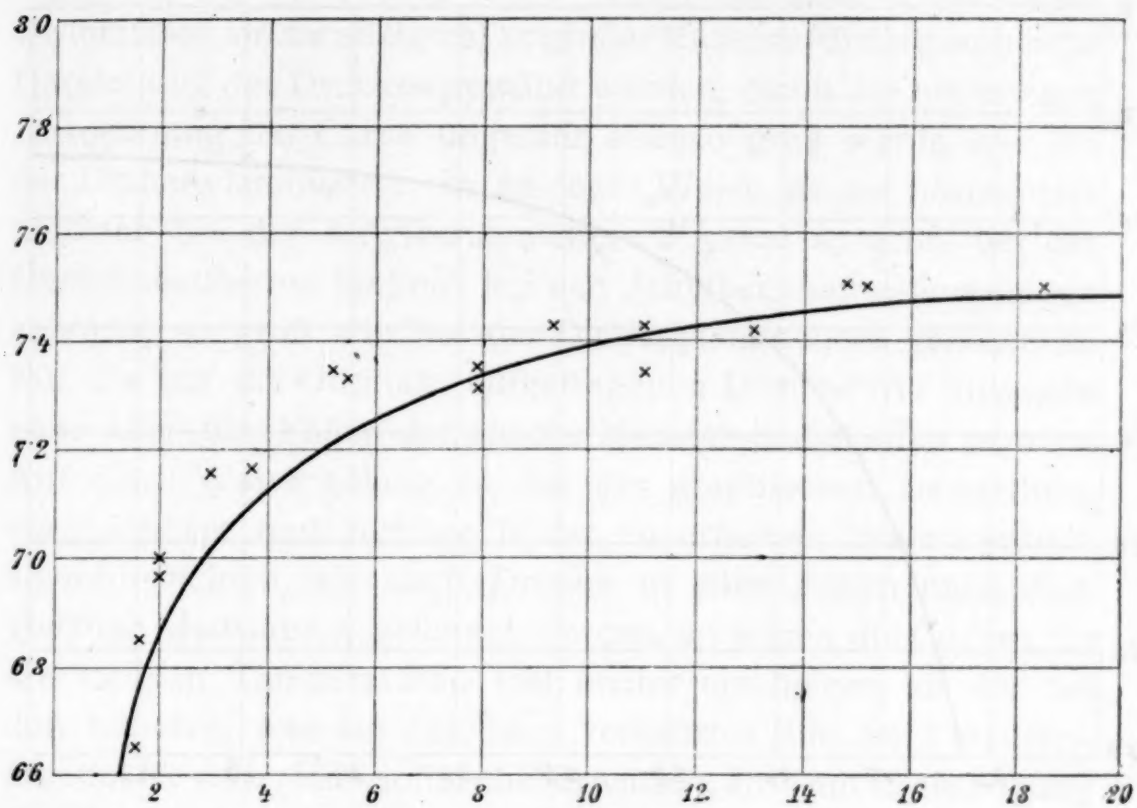


Fig. 2.

Dissociationsisotherme des Schwefeldampfes für 262°.

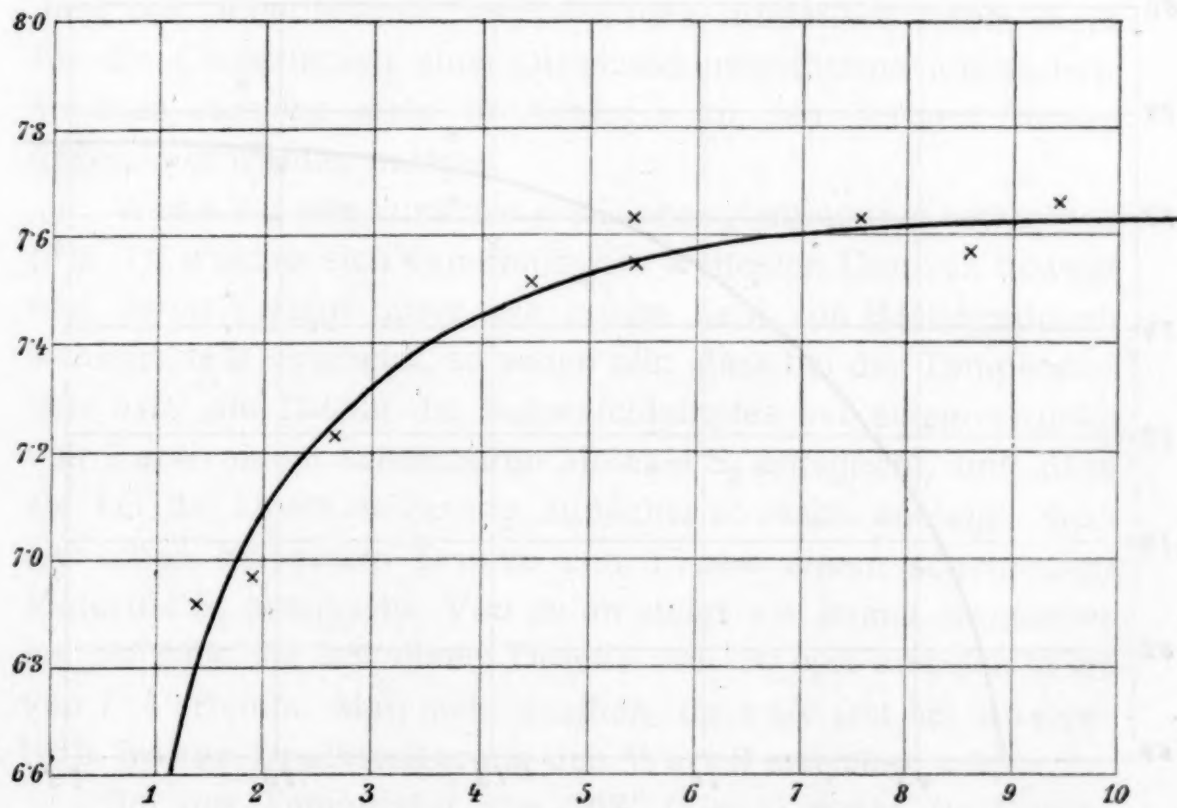


Fig. 3.

Dissociationsisotherme des Schwefeldampfes für 236°.

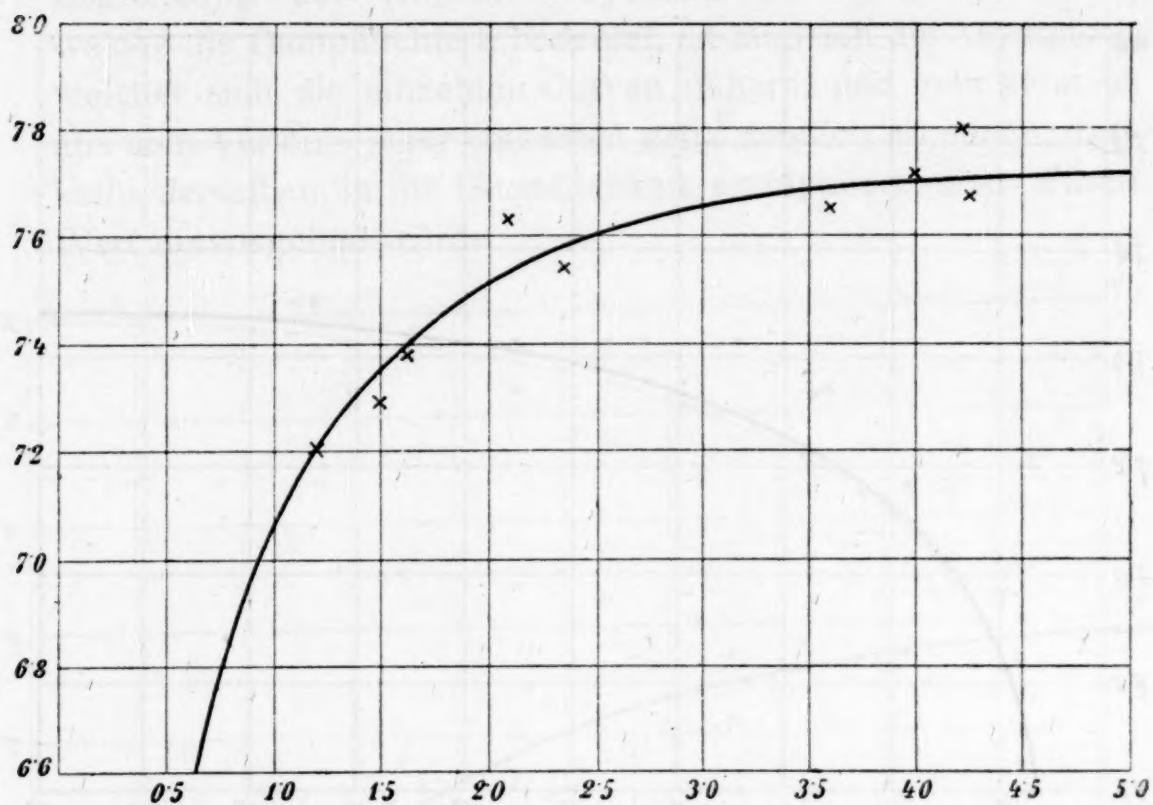


Fig. 4.

Dissociationsisotherme des Schwefeldampfes für 214°.

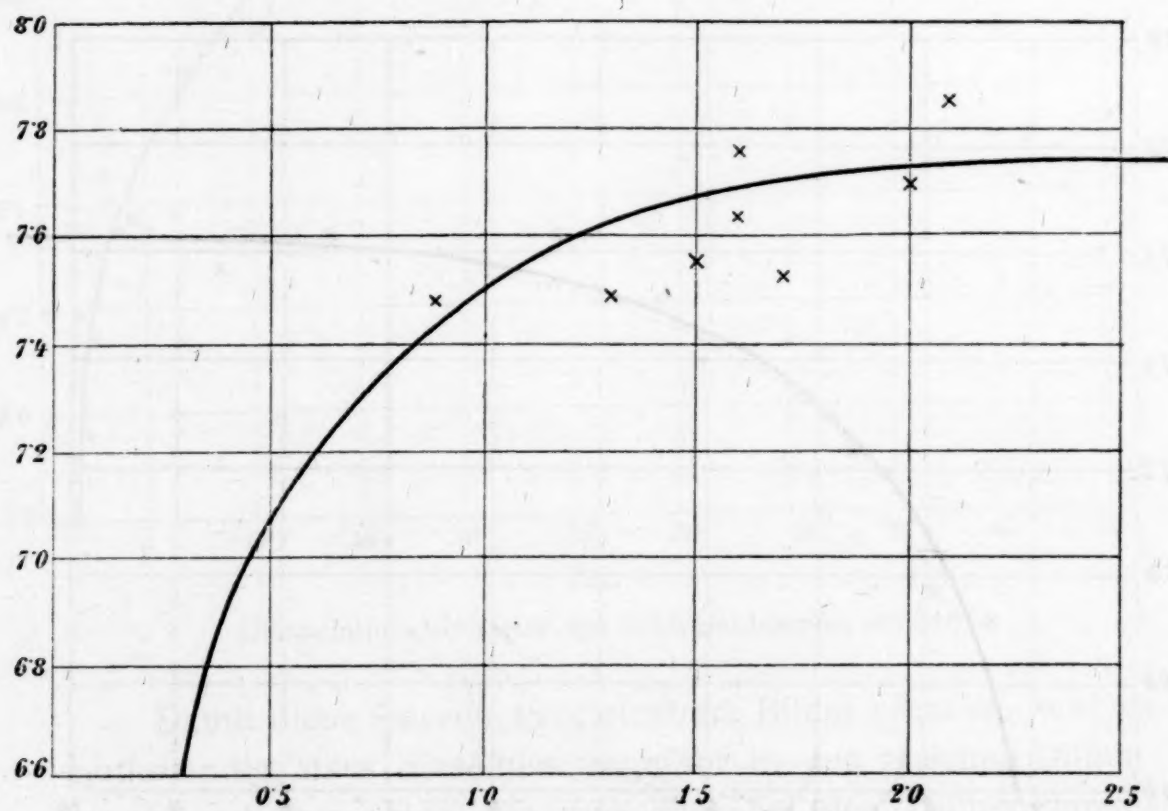


Fig. 5.

Dissociationsisotherme des Schwefeldampfes für 192°.

war als bei den »Dimethylanilin«-Bestimmungen, so musste für die letzteren ein zwanzigmal so großer Maßstab für die graphische Darstellung des Druckes gewählt werden, damit die horizontale Ausdehnung der Curve ungefähr ebenso groß werde wie bei der Diphenylamincurve. In analoger Weise ist der horizontale Maßstab bei der Amylbenzoatcurve $2\frac{1}{2}$ -mal so groß, bei der Chinolinisotherme fünfmal, bei den Äthylbenzoatbestimmungen zehnmal so groß wie bei der Diphenylamincurve genommen. Für die auf die Ordinate aufgetragenen Dichtewerte hingegen ist in allen fünf Fällen der gleiche Maßstab beibehalten worden. Auf diese Weise gelang es, bei der graphischen Darstellung vergleichbare und richtige Bilder zu erhalten. Wären jedoch sowohl Dichten, als auch Drucke in allen Fällen nach dem gleichen Maßstabe gezeichnet worden, so wären die Curven für die tieferen Temperaturen viel steiler erschienen als die bei den höheren, was ein durchaus verkehrtes Bild der Versuchsergebnisse wäre. Man sollte eher erwarten, dass mit Erniedrigung der Temperatur die Curven immer flacher nach der Horizontalen hin verlaufen sollten, was sich aber aus den Zeichnungen nicht deutlich erkennen lässt. Freilich muss man bedenken, dass die Dimethylanilinbestimmungen numerisch kaum mehr für die Construction einer Dissociationsisotherme ausreichen, so dass dieselbe mehr in Analogie zu den übrigen Curven gezeichnet werden musste.

Wenn wir nun zunächst die Diphenylamincurve betrachten (Fig. 1), welche sich innerhalb der weitesten Grenzen bewegt und deren Verlauf durch die größte Zahl von Bestimmungen sichergestellt erscheint, so sehen wir, dass bei der Temperatur von 310° die Dichte des Schwefeldampfes bei einem Drucke von 2 mm einem scheinbaren Molekel S_6 entspricht, und dass sie bei der Drucksteigerung zunächst so rasch ansteigt, dass sie schon bei einem Drucke von 15 mm einem scheinbaren Moleküle S_7 entspricht. Von da an steigt sie immer langsamer an, so dass sie bei einem Drucke von 60 mm erst den Wert von 7.4 erreicht. Man sieht deutlich, dass sie erst bei unendlich hoher Drucksteigerung den Wert 8 erreichen würde.

Bei der Temperatur von 262° (Fig. 2) steigt die Durchschnittsdichte noch rascher bis zum Werte 7 an, welchen sie

schon bei einem Drucke von 2 bis 3 *mm* erreicht, und steigt von da an mit Erhöhung des Druckes noch langsamer als bei 310°. Und je tiefer die Temperatur wird, desto rascher steigt die Dichte bis zu einem bestimmten, ziemlich hohen Werte, um desto langsamer diesen zu überschreiten. Doch sind diese feineren Unterschiede nur mehr undeutlich ausgeprägt, denn im großen und ganzen zeigen alle von uns bestimmten Dissociationsisothermen des Schwefels nahezu den gleichen Verlauf.

Es scheint fast, als ob es ohne Bedeutung für den Gang der Dissociation sei, ob dieselbe durch hohe Temperatur bei verhältnismäßig größerem Drucke oder durch Erniedrigung des Druckes bei tieferen Temperaturen hervorgerufen ist.

Die Construction solcher Dissociationsisothermen bietet nun ein ausgezeichnetes Mittel zur Correction der bei den einzelnen Bestimmungen begangenen Fehler, da jeder Theil einer solchen Curve durch sämtliche bei der betreffenden Temperatur ausgeführten Bestimmungen gestützt erscheint. Wenn wir daher einen beliebigen Punkt dieser idealen eingezeichneten Curve betrachten, so werden die Coordinaten desselben wohl ziemlich genau die Werte der Dichte und des derselben entsprechenden Druckes vorstellen. Die nach dieser graphischen Methode corrigierten absoluten Werte der Dichten und Drucke haben wir nun in der folgenden Tabelle zusammengestellt, welche als Correction, wie als Zusammenfassung der früheren gelten kann. Sie ist derart eingerichtet, dass die verticalen Colonnen die einer bestimmten Temperatur entsprechenden Dampfdichten nach steigenden Drucken angeordnet enthalten, während die horizontalen Reihen die einem bestimmten Drucke entsprechenden Dichten nach fallenden Temperaturen geordnet aufweisen.

Tabelle 7.

Beziehungen zwischen Druck und Dichte des Schwefeldampfes bei den verschiedenen Temperaturen (corrigiert mit Hilfe der graphischen Methode).

Druck <i>mm</i> Hg	Dampfdichten bei den Temperaturen				
	$t = 310^{\circ}$	$t = 262^{\circ}$	$t = 236^{\circ}$	$t = 214^{\circ}$	$t = 192^{\circ}$
1	5.55	6.38	6.55	7.09	7.50
1.5	5.80	6.65	6.85	7.35	7.68
2	6.00	6.85	7.10	7.52	7.74
2.5	6.15	6.94	7.23	7.61	7.76
3	6.25	7.01	7.32	7.66	7.77
3.5	6.33	7.07	7.40	7.68	7.78
4	6.40	7.12	7.46	7.70	7.79
4.5	6.46	7.16	7.50	7.71	7.80
5	6.50	7.20	7.53	7.72	—
6	6.57	7.25	7.58	7.74	—
7	6.64	7.30	7.60	7.75	—
8	6.71	7.33	7.62	—	—
9	6.75	7.36	7.63	—	—
10	6.79	7.39	7.63	—	—
12	6.87	7.43	7.64	—	—
15	6.97	7.45	7.65	—	—
20	7.10	7.48	—	—	—
25	7.20	7.51	—	—	—
30	7.26	—	—	—	—
35	7.30	—	—	—	—
40	7.33	—	—	—	—
50	7.37	—	—	—	—
60	7.40	—	—	—	—
70	7.42	—	—	—	—

Die letzteren könnten demnach als Material für die Construction von Dissociationsisobaren verwendet werden. Wir behalten uns dies jedoch für später vor, bis wir die Dampf-

dichte des Schwefels auch bei etwas höheren Temperaturen untersucht haben werden.

G. Beobachtungen über Entstehung verschiedener Schwefelmodifikationen.

Die Formen, in der wir den Schwefel nach stattgehabter Verdampfung in den Birnen vorfanden, waren zum größten Theile die (in CS_2 etc.) unlöslichen Modificationen. In einigen Fällen haben wir Existenzformen dieser unlöslichen Modification erhalten, die ihrer Eigenschaften wegen uns interessant erschienen und deren Bildung wir hier nicht unerwähnt lassen wollen, weil ihre Entstehung unter den von uns eingehaltenen Verhältnissen (Erhitzen unter stark vermindertem Drucke in einer Stickstoffatmosphäre) noch nicht beschrieben wurden.

a) Schwarzer Schwefel. So bildete sich bei den Versuchen im Diphenylamindampfe häufig, und zwar bei den verschiedensten Drucken in wechselnder, aber meist geringer Menge eine schwarze, metallisch glänzende Modification des Schwefels, seltener und in noch geringerem Maße im Amylbenzoatdampfe; bei tieferen Temperaturen konnten wir den schwarzen Schwefel überhaupt nicht beobachten; derselbe war nur sehr schwer und langsam, aber ohne Rückstand flüchtig und weniger spröde wie der gelbe Schwefel. In der Flamme des Bunsenbrenners zeigte er keine Spur der gewöhnlichen Schwefelflamme, sondern verbrannte mit heller, leuchtender Flamme, die der Kohlenflamme sehr ähnelt. Alles dies deutet auf eine sehr geringe Flüchtigkeit dieser Schwefelmodification hin. Wahrscheinlich liegt hier der sogenannte »schwarze Schwefel von Magnus« vor, der auch neuerdings wieder von Knapp beschrieben wurde und mit der von uns erhaltenen Modification trotz der ganz verschiedenen Entstehungsart viele Ähnlichkeit zeigt. Ob derselbe thatsächlich eine besondere Schwefelmodification vorstellt, wurde von verschiedenen Seiten, zuerst von Mitscherlich, angezweifelt und darauf hingewiesen, dass derselbe immer nur bei Gegenwart von organischen Substanzen, besonders von Fett erhalten wurde. Auch in unserem Falle ist

dies nicht vollständig ausgeschlossen, da das Kopfstück des Apparates, bei welchem der zu verdampfende Schwefel eingeführt wurde, mit einem eingeriebenen Glasstöpsel, welcher durch Fett gedichtet wurde, geschlossen war. Dieses Kopfstück wurde freilich vor jeder Bestimmung mit Filtrierpapier ausgewischt, und jedenfalls kann die Menge des mit dem Schwefel in dem Verdampfungsraum gelangten Fettes nur eine minimale gewesen sein, da sie sich ja sonst in den Resultaten der Dampfdichtebestimmungen hätte ausdrücken müssen. Aber selbst wenn diese Entstehungsursache zugegeben wird, so ist damit die Existenz einer besonderen schwarzen Schwefelmodification noch nicht unbedingt in Abrede zu stellen. Denn abgesehen davon, dass die Bildung einer hochmolekularen Kohlenstoff-Schwefelverbindung bei 300° im Vacuum außerordentlich unwahrscheinlich ist, ist besonders der Umstand zu beachten, dass Dietzenbacher (C. r., 56, 39) durch Erhitzen von Schwefel mit sehr wenig Jod eine ähnliche Schwefelmodification erhalten hat, und es erscheint wohl ausgeschlossen, dass Jod mit Schwefel eine ähnliche Verbindung geben könne wie Kohlenstoff. Es ist vielmehr in beiden Fällen die Bildung einer besonderen Schwefelmodification durch eine Art katalytischer Wirkung des Jodes, respective der organischen Substanzen nicht ganz unwahrscheinlich. Damit stimmt auch, dass dieselben nur in minimalen Mengen vorhanden sein müssen.

b) Flüssiger Schwefel. Nach den Amylbenzoatbestimmungen fand sich öfters ein größerer Theil des verdampften Schwefels in Form von gelben durchsichtigen Tropfen in der Birne vor, welche noch nach mehreren Stunden an den Glaswänden herabflossen, bei Berührung mit einem Glasstabe aber sofort erstarrten. Bei niederen Temperaturen fanden sich diese gelben Flüssigkeitströpfchen nur selten und nur in ganz geringer Menge vor. Es scheint, als ob wir es hier nicht mit einer bloßen Unterkühlungserscheinung, sondern mit einer besonderen Schwefelmodification zu thun hätten. Solche sind ja mehrfach beschrieben (z. B. der δ -Schwefel von Debus). Doch ist es sehr schwer, aus unserem spärlichen Beobachtungsmateriale und den vorliegenden nicht sehr präzisen Angaben Schlüsse auf Identität oder Verschiedenheit zu ziehen. Nach

der Art der Entstehung halten wir am ehesten eine Identität mit der von Bütschli und von Salomon beschriebenen, jetzt »dritte Modification des Schwefels« genannten Form für möglich.

H. Zusammenfassung; die Riecke'sche Hypothese der stufenweisen Dissociation des Schwefels; Schluss.

Es sei uns nun gestattet, ganz kurz den Gedankengang und die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung zusammenzufassen.

Durch sorgfältiges Studium der Literatur einerseits, durch eigene Vorversuche über die Dampfdichte des Schwefels anderseits waren wir zur Überzeugung gelangt, dass nur die Ermittlung der Dissociationsisothermen des Schwefeldampfes bei möglichst niedrigen Temperaturen die endgiltige Beantwortung der Frage nach der Moleculargröße des Schwefels in Dampfform werde erbringen können. Da nun das von uns ausgearbeitete Verfahren der Dampfdichtebestimmung die einzige Methode war, welche bei sehr stark vermindertem Drucke und demzufolge weit unterhalb des Siedepunktes in genauer und verhältnismäßig bequemer Weise zu arbeiten gestattete, so waren wir vor die Aufgabe gestellt, dasselbe auch für die quantitative Verfolgung von Dissociationsvorgängen verwendbar zu gestalten, wofür die übrigen »Luftverdrängungsverfahren« unbrauchbar sind, da sie eine Ermittlung der Drucke nicht ermöglichen. Durch einen complicierteren Gedankengang, der im Capitel »Anwendbarkeit der Methode« wiedergegeben ist, versuchten wir zu erweisen, dass (wenigstens für den vorliegenden Fall) der der gefundenen durchschnittlichen Dampfdichte entsprechende Durchschnittsdruck sich jedesmal zwischen zwei nicht zu weite Limiten einschließen lässt.

Infolge des glücklichen Umstandes, dass bei den von uns angewandten tieferen Temperaturen die Dissociation des Schwefeldampfes nur noch eine geringe ist und sehr langsam ansteigt, waren die bei den absoluten Druckbestimmungen begangenen Fehler von nur sehr untergeordneter Bedeutung, während anderseits die gefundene Dampfdichte infolge der so

geringen Dissociation von einer einheitlichen nur wenig unterschieden war. Durch diese Verkettung der Umstände gelang es, sogar sehr genaue Werte zu erhalten, da die experimentellen Fehler selbst nur sehr geringe waren.

Das Ergebnis der experimentellen Ausführung dieses Gedankenganges war der für fünf verschiedene Temperaturen erbrachte Nachweis, dass die Dissociationsisothermen des Schwefels sich jedesmal dem gleichen Werte asymptotisch nähern, nämlich dem Werte 8. Hiemit ist bewiesen, dass dieser Wert dem größten Molecüle entspricht, welches in dem Molekelgemische, aus dem der Schwefeldampf besteht, überhaupt vorkommt. Das undissociierte Schwefelmolecül besteht demnach aus 8 Atomen.

Wir müssen noch erwähnen, dass wir durch unsere Resultate in einen gewissen Gegensatz zu den Ergebnissen von Biltz und der durch sie gestützten Riecke'schen Hypothese gekommen sind. Denn nach der letzteren müsste die Dampfdichte des Schwefels bei dem Werte 6 für mehrere Drucke constant bleiben, solange diese Variation des Druckes sich innerhalb gewisser Grenzen erhält. Unsere Versuche im Diphenylamindampfe zeigen keinen derartigen Stillstand der Dissociationsisotherme, vielmehr scheint sich die Curve direct in der Richtung gegen den Wert 5 fortzusetzen, ohne in der Nähe des Wertes 6 irgendwie abgelenkt zu werden. Wir haben freilich schon in der »historisch-kritischen« Einleitung auf die großen Abweichungen der Biltz'schen Zahlen untereinander hingewiesen, welche für die Riecke'sche Hypothese kaum eine genügende Stütze bieten. Andererseits haben wir später nicht ermangelt, zu betonen, dass auch unsere Zahlen, soweit dieselben den untersten Theil der »Diphenylamin«-Curve stützen sollen, weniger genau sind als die übrigen Resultate unserer Bestimmungen. Dazu kommt noch, dass unsere Diphenylamincurve schon beim Werte 5·8 abbricht. Wir können demnach den untersten Theil unserer Dissociationsisotherme für 310° noch nicht als sichere Widerlegung der Riecke'schen Hypothese betrachten. Zu einer endgiltigen Entscheidung dieser Frage wird die Construction von Dissociationsisothermen des Schwefels bei etwas höherer Temperatur nothwendig sein.

Obwohl also eine Fortsetzung unserer Versuche nach dieser Richtung hin für die Frage nach der Moleculargröße des Schwefels keine Bedeutung mehr haben kann — denn diese Frage ist unserer Ansicht nach nunmehr endgiltig entschieden —, so wird dieselbe doch durch die Feststellung weiterer Dissociationsisothermen des Schwefels von einigem Interesse sein, und wir hoffen, in nicht allzu ferner Zeit die Resultate dieser unserer anschließenden Versuche und damit die Entscheidung über den thatsächlichen Dissociationsgang des Schwefeldampfmolecöles der Öffentlichkeit vorlegen zu können.

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

I. Abhandlung:

Über die Veresterung der Nitroterephthalsäure I,

von

Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1900.)

In Fortsetzung meiner Arbeiten über die Veresterung unsymmetrischer zweibasischer Säuren¹ habe ich auch die Nitroterephthalsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen, welche sich von den bisher eingehender untersuchten Säuren durch ihre Unfähigkeit, ein Anhydrid zu bilden, unterscheidet.

Die Versuche, Methylestersäuren darzustellen, ergaben anfangs das merkwürdige Resultat, dass nie Estersäuren, sondern nur Neutralester gebildet wurde. Es wurden daher auch andere Alkyle angewendet, um die Allgemeinheit dieser Erscheinung festzustellen. Schließlich klärte sich die Sache auf, indem festgestellt wurde, dass die gebildeten Estersäuren bei der Aufarbeitung verseift wurden. Zur Trennung von Neutralester und Estersäuren schüttelte ich nämlich ätherische Lösungen mit kalter, sehr verdünnter Kalilauge aus, wie ich es bei der Esterifizierung der Hemipinsäure und der Campher-

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 75 [1895]; 18, 418, 629 [1897]; 20, 685 [1899].

säure ohne Schaden gethan hatte. Die Estersäuren der Nitroterephthalsäure sind aber sehr viel leichter verseifbar und gehen unter diesen Umständen bereits glatt in freie Säure über.

Nachdem dies erkannt war, erhielt ich mühelos die beiden isomeren Methylestersäuren der Nitroterephthalsäure durch Veresterung der Säure mit Methylalkohol und Mineralsäuren, beziehungsweise durch Verseifung des Neutralesters. Näheres hierüber werde ich nach Abschluss der Wiederholung der Veresterungsversuche mittheilen. Im folgenden wird nur über anderweitige Beobachtungen berichtet, die bei den ersten Veresterungsversuchen gemacht wurden.

Außerdem habe ich die Veresterung der Brom- und Oxyterephthalsäure durch Herrn Bittner, die der beiden Nitroptalsäuren durch Herrn Lipschitz untersuchen lassen; andere substituierte Phtalsäuren bearbeitet gegenwärtig Herr Piesen. Die Untersuchung von sulfonierten Carbonsäuren soll demnächst in Angriff genommen werden.

Darstellung der Nitroterephthalsäure.

Die Darstellung geschah nach der Vorschrift von Burkhardt.¹ Skraup und Brunner² haben beim Arbeiten nach den kurzen Angaben Burkhardts ziemlich unbefriedigende Ausbeuten erhalten und geben an, dass man nie mehr als 2 g Terephthalsäure nitrieren soll. Ich habe gute Ausbeuten erhalten und ohne Schaden größere Portionen (bis 20 g) angewendet. Es muss daher in Burkhardts Vorschrift irgend ein für das Gelingen der Darstellung wesentlicher Punkt unerwähnt geblieben sein. Ich theile im folgenden den von mir eingehaltenen Vorgang mit.

Durch die zur Anwendung bestimmte rauchende Salpetersäure wurde trockene Luft durchgeleitet, bis die Säure eine hellgelbe Farbe angenommen hatte; sie hatte das specifische Gewicht 1.47. Die Pyroschwefelsäure wurde durch Eintragen von Schwefelsäureanhydrid in englische Schwefelsäure bereitet; die angewendete Menge des Anhydrids war etwas größer als

¹ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 10, 145 [1877].

² Monatshefte für Chemie, 7, 147 [1886].

die unter der Voraussetzung berechnete Menge, dass die englische Schwefelsäure hundertprocentig sei.

In das auf Zimmertemperatur abgekühlte Gemisch von 102 cm^3 Salpetersäure und 113 cm^3 verflüssigter Pyroschwefelsäure wurden 20 g Terephtalsäure eingetragen. Es trat keine Erwärmung oder sichtliche Reaction ein. Nun wurde am Wasserbade erwärmt. Wenn hiebei Aufschäumen eintrat (was nicht bei Anwendung von 2 g Terephtalsäure, wohl aber bei Anwendung größerer Mengen vorkam), wurde das Erwärmen zeitweilig unterbrochen. Nach dem Aufhören der lebhafteren Reaction wurde noch $1\frac{1}{2}$ Stunden am Wasserbade erwärmt, schließlich kurze Zeit am Sandbade bis zum beginnenden Sieden erhitzt; bei Anwendung größerer Portionen trat hiebei keine völlige Lösung ein. Beim Erkalten entstand ein Krystallbrei. Nun wurde in Wasser gegossen, wobei die Hauptmenge der Nitroterephtalsäure sich ausschied. Durch Einengen der Mutterlauge konnten noch kleine Mengen zum Auskrystallisieren gebracht werden.

Aus 49 g Terephtalsäure wurden so 55 g Rohsäure erhalten (berechnet 62 g).

Durch Auskochen mit der ungefähr zwanzigfachen Menge Wasser konnten $1\frac{1}{2}\text{ g}$ einer Substanz abgeschieden werden, die ungelöst blieb, schwefelfrei war und bei 218 bis 222° schmolz; die Operation wurde mehrmals wiederholt. Bei der Analyse gab dieser Körper 45.50% C, 2.37% H, während Nitroterephtalsäure 37.51% C und 1.56% H verlangt. Er ist daher jedenfalls kein höheres Nitrierungsproduct der Terephtalsäure. Er scheint unzersetzt zu sublimieren und gibt in neutraler Lösung mit Chlorbaryum einen Niederschlag, mit Chlorzink eine in der Hitze lösliche Trübung. Wahrscheinlich entsteht er aus einer Verunreinigung der angewendeten käuflichen Terephtalsäure; vielleicht enthält er auch etwas unangegriffen gebliebene Terephtalsäure.

Die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser erhaltene reine Nitroterephtalsäure wog $51\frac{1}{2}\text{ g}$. Der Schmelzpunkt lag bei 262 bis 263° (uncorr.), während Burkhardt 270° , Noyes¹ 266 bis 268° angibt. Diese Zahlen sind, vermuthlich

¹ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 22, Rf. 232 [1889].

infolge von Thermometerfehlern, zu hoch. Ich habe die Thermometercorrection durch eine Siedepunktsbestimmung mit Amylbenzoat ermittelt und den Siedepunkt des letzteren entsprechend der Angabe von Wiebe¹ zu 259.5° angenommen.

Salze der Nitroterephthalsäure.

Zum Zwecke der Veresterung wurde die Darstellung von sauren Salzen versucht.

Das saure Kalisalz wurde durch Versetzen einer gewogenen Säuremenge mit der für die Bildung des Neutralsalzes berechneten Menge von ungefähr $\frac{1}{7}$ Normal-Kalilauge (wobei eine gegen Lackmus neutrale Lösung erhalten wurde), Hinzufügung der gleichen Quantität freier Säure und Erwärmung bis zur völligen Lösung hergestellt. Beim Erkalten trat Krystallisation ein. Durch Eindampfen wurden zwei weitere Krystallisationen erhalten. Das Salz bildete dünne Blättchen, die beim Erhitzen im Capillarrohre bis 260° anscheinend unverändert blieben. Das Salz ist in Alkohol schwer löslich, fast unlöslich in Aceton, Chloroform, Nitrobenzol, Xylol und Jodmethyl. Zur Auflösung von 1 g Salz in Wasser bei Zimmertemperatur sind 100 cm^3 Wasser ausreichend.

Das Salz enthält 1 Molecül Krystallwasser, welches nicht bei 100° , wohl aber bei 136 bis 137° entweicht. Bei 163 bis 164° erleidet es keinen weiteren Gewichtsverlust.

Die Wasserbestimmung ergab:

0.3054 g lufttrockene Substanz von der dritten Fraction änderten bei 100° ihr Gewicht nicht. Bei 136 bis 137° verloren sie 0.0206 g . Bei 163 bis 164° änderte sich das Gewicht nicht weiter.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{NK} \cdot \text{H}_2\text{O}$
H_2O	6.75	6.74

Die Kaliumbestimmungen ergaben:

- I. 0.6733 g lufttrockene Substanz von der ersten Fraction änderten bei 100° ihr Gewicht nicht und gaben 0.2151 g K_2SO_4 .

¹ Zeitschrift für anal. Chemie, 30, 5 [1891].

II. 0.3922 g bei 100° getrocknete Substanz von der dritten Fraction gaben 0.1289 g K_2SO_4 .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_8H_4O_6NK.H_2O$
K	14.34	14.75	14.63

Da das Kalisalz mit Jodmethyl nicht glatt reagierte, wurde der Versuch gemacht, das saure Silber- und Bleisalz darzustellen, jedoch erfolglos.

Silbersalz. Eine kalte Lösung von saurem Kalisalz, welche 6 g Nitroterephthalsäure im Liter enthielt, wurde mit der zur Bildung des sauren Silbersalzes nöthigen Menge von $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung versetzt. Die Flüssigkeit trübt sich zuerst nur schwach, scheidet aber bald eine blassgelbe Krystallisation ab, welche unter dem Mikroskope unregelmäßig geformte Blättchen von sehr wechselnder Größe erkennen lässt. Beim vorsichtigen Erhitzen auf Porzellan verfärbt sich das Salz zuerst; dann folgt plötzlich Zersetzung unter Bildung einer Pharaoschlange und unter schwachem Geräusche. Das Salz ist das bereits von Burkhardt, sowie Skraup und Brunner analysierte neutrale Salz.

0.2286 g Substanz änderten bei 138° ihr Gewicht nicht. Dann wurde in 130 cm^3 Wasser unter Zusatz von wenig Salpetersäure gelöst und eine geringe Menge ungelöst gebliebenes abfiltriert und geglüht. So wurden 0.0016 g Asche erhalten, die in Salpetersäure löslich war, und die Silberreactionen gab. Das Filtrat wurde mit Salzsäure gefällt und gab 0.1519 g AgCl. Im ganzen wurden daher 0.1159 g Silber erhalten.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_8H_3O_6NAg_2$
Ag	50.70	50.79

Bleisalz. 50 cm^3 einer Lösung des sauren Kalisalzes, die 4.1 g Nitroterephthalsäure im Liter enthielt, gaben mit 0.5 cm^3 einer concentrirten Bleizuckerlösung (1:2) eine flockige, aus kurzen Nadeln bestehende Fällung (0.22 g), die sich als neutrales Bleisalz erwies. Dasselbe enthält lufttrocken 3 Moleküle Krystallwasser, von denen $2\frac{1}{2}$ Moleküle bei 100°, der Rest bei 138° entweichen.

0·2161 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0198 g, bei 138° weitere 0·0043 g H₂O. Bei 165 bis 170° änderte sich das Gewicht nicht weiter.

Aus der Formel C₈H₃O₆NPb·3 H₂O berechnet sich für das Entweichen von 2½ Moleculen Wasser ein Gewichtsverlust von 9·58%; beobachtet wurde als Gewichtsverlust bei 100° 9·16%. Der gesammte Wassergehalt des Salzes berechnet sich zu 11·50%; gefunden wurde als gesammtter Gewichtsverlust 11·15%.

Die Bleibestimmung ergab:

0·1920 g bei 165 bis 170° getrockneter Substanz gaben 0·1366 g Blei.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₃ O ₆ NPb
Pb	48·59	49·72

Titration der Nitroterephthalsäure.

Als die Leichtverseifbarkeit der Estersäure noch nicht erkannt war, wurde wiederholt zurückgewonnene Nitroterephthalsäure titriert, um festzustellen, dass sie von Estersäuren frei sei. Hierbei wurde beobachtet, dass genaue Resultate nur bei einiger Sorgfalt zu erhalten sind. Ich verfuhr so: Die Säure wurde in verdünnten Weingeist eingetragen, Phenolphthalein zugesetzt und dann titrierte Kalilauge bis zur bleibenden Rothfärbung zugesetzt. Dann wurde mit titrierter Schwefelsäure entfärbt, zur Austreibung der Kohlensäurespuren gekocht, abgekühlt und mit Kalilauge auf roth titriert.

Zwei in dieser Weise ausgeführte Versuche gaben das Äquivalentgewicht 105·2 und 105·8, während die berechnete Zahl 105·6 ist.

Dagegen wurde bei einem Versuche, bei welchem die Endtitrierung nicht in der Kälte vorgenommen wurde, trotz der im übrigen gleichen Ausführung etwas zu viel Kali verbraucht (gefundenes Äquivalentgewicht 103·8).

Auch bei der s-Tribrombenzoesäure habe ich die Erfahrung gemacht, dass man unter Anwendung von Phenolphthalein das Äquivalentgewicht leicht etwas zu klein findet. Dagegen gab bei dieser Säure Lackmus gute Resultate. Eine Abweichung

im gleichen Sinne hat Degener¹ beim Titrieren von Bernsteinsäure beobachtet.

Neutraler Methylester.

Dieser Körper wurde bereits von Ahrens² aus dem Silber-
salze mit Jodmethyl dargestellt. Ich habe ihn bei der Ein-
wirkung von Methylalkohol allein oder bei Gegenwart von
Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure, sowie bei der Einwirkung
von Jodmethyl auf das saure Kalisalz erhalten. Mittelst Methyl-
alkohol und Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure kann er
bequem dargestellt werden.

Über die Ausbeuten gibt folgende Zusammenstellung Auf-
schluss:

- I. 3 g entwässertes saures Kalisalz mit Methylalkohol und der berechneten Menge Jodmethyl 15 Stunden gekocht. Ausbeute Null.
- II. 4·4 g entwässertes Kalisalz, 25 cm³ Methylalkohol, 1·1 cm³ Jodmethyl (ber. 1·06 cm³) 24½ Stunden auf 100° erhitzt. Ausbeute 0·22 g.
- III. 4·05 g Säure mit 20 cm³ Methylalkohol 24 Stunden auf 100° erhitzt. Ausbeute 0·22 g.
- IV. 3·52 g Säure mit 15 cm³ Methylalkohol 5 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Ausbeute 1·24 g.
- V. 10 g Säure, 50 cm³ Methylalkohol, 5 cm³ concitrierte Schwefelsäure 1¼ Stunden am Wasserbade erwärmt, dann über Nacht stehen gelassen. Ausbeute 5·20 g.
- VI. 5·04 g Säure wurden in 25 cm³ Methylalkohol gelöst, mit 2 cm³ mit HCl gesättigtem Methylalkohol (enthaltend 0·836 g HCl) versetzt und 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Ausbeute 0·02 g.
- VII. 5·04 g Säure, 50 cm³ Methylalkohol (enthaltend 10·44 g HCl) gaben nach 17½ stündigem Stehen bei Zimmertemperatur 1·46 g Neutralester.
- VIII. 10 g Säure, 50 cm³ Methylalkohol; Einleiten von HCl ¾ Stunden bei Zimmertemperatur, weitere ¾ Stunden unter Kochen. Ausbeute 8·40 g.

Die Bildung von Neutralestern bei der Einwirkung von Jodalkylen auf saure Salze habe ich auch bei der Hemipin-
säure³ und Camphersäure⁴ beobachtet. Bei der Nitroterephthal-
säure tritt diese Reaction unter Bedingungen ein, unter welchen

¹ Chem. Centralblatt, 1897, II, 936.

² Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 19, 1636 [1886].

³ Monatshefte für Chemie, 16, 131 [1895].

⁴ Ebendort, 20, 689 [1899].

auch aus freier Säure und Methylalkohol Neutralester entsteht (vergl. Versuch II und III). Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch bei Versuch II der Methylalkohol eine Rolle spielt, sei es, dass er die aus dem Kalisalz mit Jodmethyl entstehende Ester-säure in Neutralester verwandelt, sei es, dass er direct mit freier Säure reagiert, die ihre Entstehung der Jodwasserstoffbildung aus Jodmethyl und Methylalkohol verdankt.

Den Schmelzpunkt des neutralen Methylesters habe ich nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 74 bis 75° gefunden und durch weiteres Umkrystallisieren nicht erhöhen können; Ahrens gibt 70° an. Der Ester krystallisiert aus schwefelsäurehaltigem Methylalkohol in Spießen, aus Äther in derben Säulen oder Platten. In Benzol ist er leicht löslich, in Petroläther schwerer.

Herr Dr. Karl Hlawatsch hatte die Güte, die Krystalle zu messen. Die untersuchten Krystalle waren aus Äther erhalten worden, mit Ausnahme von einem, der aus schwefelsäurehaltigem Methylalkohol krystallisiert war. Herr Dr. Hlawatsch theilte über die Messungsergebnisse Folgendes mit:

»Die Messungen wurden an einem Goldschmidt'schen zweikreisigen Goniometer, Modell 1896¹, ausgeführt.

Krystallsystem triklin.

$$a:b:c = 1.4745:1:0.52248.$$

$$\alpha = 100^\circ 51.6', \beta = 98^\circ 10.2', \gamma = 107^\circ 14.8'.$$

Flächenwinkel (berechnet):

$a:b = 100:010 = 70^\circ 34'6''$	$a:c = 100:001 = 77^\circ 48'8''$
$m:b = 1\bar{1}0:010 = 140\ 44$	$a:d = 100:0\bar{1}1 = 88\ 14.9$
$l:b = 210:010 = 41\ 14.8$	$a:e = 100:0\bar{2}1 = 96\ 20.5$
$c:b = 001:010 = 75\ 53.2$	$a:f = 100;031 = 101\ 14.9$
$d:b = 0\bar{1}1:010 = 107\ 3.9$	$m:c = 1\bar{1}0:001 = 95\ 49.6$
$e:b = 0\bar{2}1:010 = 130\ 52.1$	$m:d = 1\bar{1}0:0\bar{1}1 = 71\ 44.8$
$f:b = 0\bar{3}1:010 = 144\ 55$	$m:e = 1\bar{1}0:0\bar{2}1 = 54\ 55.6$
	$m:f = 1\bar{1}0:031 = 46\ 44.7$

¹ Groths Zeitschrift für Kryst., 29, 333.

Zur Rechnung verwendete Werte:¹

Fläche	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>m</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
φ	0°	70° 34' 6"	140° 44'	29° 29'	—
ρ	90°	90°	90°	16° 16'	18° 52'

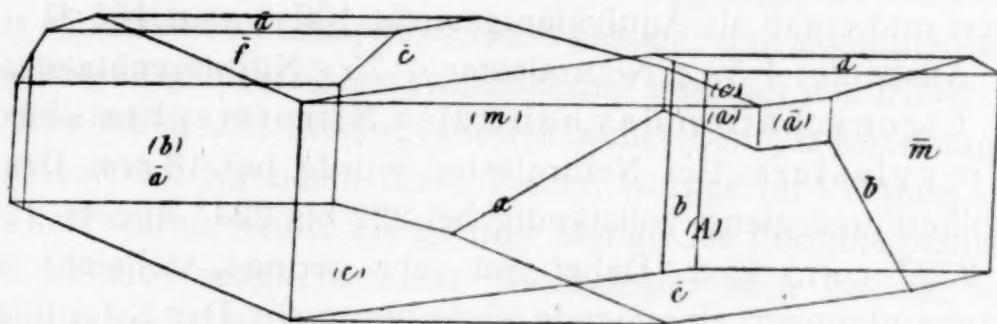
Die Werte sind Mittel aus 62 Beobachtungen an 6 Krystallen.

b ist ausgezeichnete Spaltfläche. Auf ihr tritt nahezu senkrecht *a* (die negative Bisectrix) aus.

Der Axenwinkel ist $2\varepsilon = 95\frac{1}{2}^\circ$ (bestimmt mit Fueß-Objectiv 7 und Ramsden-Ocular).

b bildet mit *c* einen Winkel von $33^\circ 45'$.

Beistehende Figur ist ein Zwilling nach *b* (010), wie sie bei dieser Substanz häufig sind. Die Krystalle sind um die Prismenaxe um 180° gedreht zu denken, damit die beiden Individuen



gemeinsame Fläche *A*, welche offenbar nur eine Anwachsstelle ist (sie gibt keinen einfachen Index und ist stark gerundet), nach rückwärts kommt.«

Einwirkung von *n*-Propylalkohol auf Nitroterephthalsäure.

I. Versuch. 3.05 g Nitroterephthalsäure wurden in 15 cm³ *n*-Propylalkohol gelöst und in die Lösung unter Kühlung mit kaltem Wasser zehn Minuten Chlorwasserstoff eingeleitet. Dabei schied sich ein Niederschlag ab. Nach 24-stündigem Stehen wurde in Wasser gegossen, mit Kalilauge alkalisch gemacht

¹ Bezüglich der Bezeichnungen siehe die Werke Goldschmidts: Index der Krystallformen, I, Berlin, 1887; Goniometer mit zwei Kreisen (Zeitschr. für Kryst., 21, 210); Krystallographische Winkeltabellen, Berlin, 1897.

und zweimal ausgeäthert. Der Äther hinterließ etwas Neutral-ester als Öl, welches auch aus Alkohol durch Wasser wieder ölig gefällt wurde. Die alkalische Lösung gab nach dem Ansäuern und wiederholtem Ausäthern unter Kochsalzzusatz 2·90 g Nitroterephthalsäure vom Schmelzpunkt 262 bis 263°.

II. Versuch. 2·90 g Säure wurden in 25 cm^3 *n*-Propyl-alkohol heiß gelöst, 30 Minuten unter Erhitzen am Wasserbade Chlorwasserstoff eingeleitet, sofort abgekühlt, in Wasser gegossen und fünfmal unter Kochsalzzusatz ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde zweimal mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt und hinterließ dann öligen Neutralester.

Aus der kalischen Lösung wurde durch Ansäuern mit Salzsäure und wiederholtes Ausäthern Nitroterephthalsäure vom Schmelzpunkte 257 bis 259° zurückgewonnen. Sie wurde aus Wasser umkrystallisiert. Die erste Fraction, welche bei 259 bis 259½° (niedriger als die zweite Fraction) schmolz, wurde titriert und ergab als Äquivalentgewicht 106·0 statt 105·6.

Ausbeute: 1·59 g Neutralester, 1·75 g Nitroterephthalsäure.

Eigenschaften des neutralen Nitroterephthalsäure-*n*-Propylesters. Der Neutralester wurde bei 18 mm Druck destilliert und gieng vollständig bei 222 bis 224° uncorr. (228 bis 230° corr.) über. Dabei trat sehr geringe, vielleicht von Verunreinigungen stammende Verkohlung ein. Der Ester bildet ein ziemlich dünnflüssiges Öl, welches bei 0° nicht erstarrt. Es soll damit nicht behauptet werden, dass er nicht doch vielleicht zum Krystallisieren gebracht werden kann.

Die Analyse des destillierten Esters stimmte sehr gut mit der Formel.

0·2997 g exsiccatorrockene Substanz gaben 0·6246 g CO₂ und 0·1582 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₇ O ₆ N
C	56·88	56·93
H	5·91	5·80

Veresterungsversuche mit Benzylalkohol.

I. Versuch. 4·04 g Nitroterephthalsäure wurden in 100 cm^3 Äther gelöst und die kalte Lösung mit Chlorwasserstoff

gesättigt. Da beim Einleiten Trübung eintrat, wurde noch etwas Äther zugesetzt. Dann wurde ungefähr die zur Bildung des sauren Esters nöthige Menge Benzylalkohol (2 cm^3) zugesetzt und zwei Tage stehen gelassen. Hierauf wurde zweimal mit sehr verdünnter Kalilauge geschüttelt. Der Äther gab dann einen öligen Rückstand, aus dem durch Destillation im Vacuum der Benzylalkohol entfernt wurde. Es blieb noch eine sehr geringe Menge eines Öles übrig, welches durch Fällern der alkoholischen Lösung mit Wasser nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Die alkalische Lösung gab 3.90 g Nitroterephthalsäure vom richtigen Schmelzpunkte.

Es konnten also höchstens geringe Mengen Neutralester gebildet worden sein.

II. Versuch. 4.04 g Nitroterephthalsäure wurden in 200 cm^3 Äther gelöst, 5 cm^3 Benzylalkohol hinzugefügt, 25 Stunden unter Einleiten von Chlorwasserstoff gekocht und noch mehrere Tage stehen gelassen. Die Aufarbeitung geschah wie früher.

Die ätherische Lösung enthielt außer Benzylalkohol auch Benzylchlorid. Nachdem diese beiden Körper im Vacuum abdestilliert waren, wurde die geringe Menge des übrigbleibenden Öles, welches möglicherweise Neutralester sein konnte, mit alkoholischem Kali verseift. Die erhaltene saure Substanz war schmierig. Nitroterephthalsäure konnte darin nicht nachgewiesen werden.

Die alkalische Lösung gab 3.95 g Nitroterephthalsäure. Es war also wieder keine merkliche Veresterung eingetreten.

Daher wurde die Anwendung ätherischer Lösungen aufgegeben.

III. Versuch. 2.04 g Nitroterephthalsäure wurden mit 10 cm^3 Benzylalkohol acht Tage stehen gelassen und während dieser Zeit 16 Stunden gekocht. Es trat deutlicher Geruch nach Benzaldehyd auf. Nun wurde der Benzaldehyd und unveränderte Benzylalkohol im Vacuum abdestilliert. Um den Benzaldehyd schärfer nachzuweisen, wurden die ersten Antheile (etwa ein Drittel des ganzen Destillates) gesondert aufgefangen und mit Phenylhydrazin versetzt. Unter Erwärmung erstarrte das Gemisch zu Benzalphenylhydrazon, welches nach dem

Ausfällen aus alkoholischer Lösung durch Wasser bei 151 bis 152° schmolz. Dieser Schmelzpunkt kommt den Angaben von E. Fischer (152·5°)¹ und Behrend und Leuchs (156°)² genügend nahe. Auch aus der zweiten Fraction des Destillates wurde noch etwas Phenylhydrazon gewonnen. Im ganzen wurden davon 0·91 g erhalten. Um die entsprechende Menge Benzaldehyd aus Benzylalkohol zu erzeugen, ist die Reduction von 0·33 g Nitroterephthalsäure zur Amidosäure erforderlich. Doch ist jedenfalls ein viel größerer Theil der Nitrosäure reducirt worden.

Der nach dem Abdestillieren des Benzylalkohols erhaltene Rückstand wurde in Äther gelöst und zweimal mit verdünnter Kalilauge geschüttelt. Die kalische Lösung wurde dann noch dreimal ausgeäthert.

Die Lösung in Kalilauge wurde mit Salzsäure angesäuert und unter Kochsalzzusatz siebenmal ausgeäthert. Der Ätherrückstand schmolz nach vorhergegangener Dunkelfärbung bei ungefähr 220 bis 240°. Die wässrige Lösung des Rückstandes fluorescierte blau und gab beim Einengen gelbe Häute, die in Kalilauge löslich, in Alkohol mit blauer Fluorescenz schwer löslich waren. Nur eine kleine Fraction fluorescierte nicht und zeigte den Schmelzpunkt 256 bis 257°, war also im wesentlichen Nitroterephthalsäure. Die übrigen Fractionen waren wohl Gemische von Amido- und Nitroterephthalsäure, die vielleicht auch Estersäuren enthielten. Eine Trennung gelang nicht.

In die ätherische Lösung, welche die neutralen Substanzen enthalten musste, wurde Chlorwasserstoff eingeleitet, wodurch ein Niederschlag herausfiel.

Das Filtrat hievon gab einen öligen Rückstand, der in alkoholischer Lösung blau fluorescierte und nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Es wurde daher versucht, ihn bei 21½ mm Druck zu destillieren. Ein kleiner Theil gieng bei 180 bis 220° als gelbes Öl über. Dieses wurde mit Kali verseift, wobei theilweise Verharzung eintrat. So wurde eine oberhalb 263° unter Zersetzung schmelzende Säure erhalten,

¹ Liebigs Annalen, 190, 135 [1878].

² Ebendort, 257, 227 [1890].

deren ätherische Lösung blau fluorescierte (wahrscheinlich wesentlich Amidoterephtalsäure). Das nicht Überdestillierte bildete ein schwarzes Pech und gab beim Verseifen ebenfalls Amidoterephtalsäure.

Die durch Chlorwasserstoff erhaltene Fällung wurde mit an Chlorwasserstoff gesättigtem Äther gewaschen, in sehr verdünntes Ammoniak eingetragen und ausgeäthert. Der Ätherrückstand (0.58 g) ist in kalter verdünnter Kalilauge unlöslich und fluoresciert in alkoholischer Lösung blau. Er wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol, Fällern der alkoholischen Lösung mit Wasser, sowie durch Fällern der ätherischen Lösung mit Petroläther gereinigt.

Die Substanz bildet wawellitartige Nadelbüschel vom Schmelzpunkte 99 bis 101°, ist in Äther und Benzol leicht, in Petroläther sehr schwer löslich und erwies sich bei der Analyse als Amidoterephtalsäurebenzylester.

0.2358 g lufttrockene Substanz änderten im Exsiccator ihr Gewicht nicht. Bei der Verbrennung gaben sie 0.6283 g CO₂ und 0.1089 g H₂O. Eine Spur Wasser gieng durch Eintritt in die Verschlusskappe des Chlorcalciumrohres verloren.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₂ H ₁₉ O ₄ N
C	72.73	73.11
H	5.17	5.30

Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge wurde daraus eine gelb gefärbte Säure erhalten, die sich oberhalb 250° dunkel färbte. Die bis 260° erhitzten Capillarröhrchen zeigten beim Öffnen Druck. Unter dem Mikroskope waren keine Krystalle zu erkennen. Die Säure ist in Wasser schwer löslich, ebenso in Äther; die Lösungen fluorescieren blau. Es kann kaum bezweifelt werden, dass die Säure (vielleicht nicht ganz reine) Amidoterephtalsäure war, wengleich diese Säure nach den vorliegenden Angaben in Prismen krystallisiert.

Die Nitroterephtalsäure hat sich also unter den Bedingungen dieses Versuches als ein ziemlich kräftiges Oxydationsmittel erwiesen. Ähnliche Oxydationswirkungen sind an anderen

Nitrokörpern (insbesondere am Nitrobenzol) bereits beobachtet worden.

Über die Veresterung der Nitroterephthalsäure gibt der Versuch keine Aufschlüsse. Es lässt sich nicht einmal sagen, ob die Nitrosäure zuerst als solche reducirt und die gebildete Amidosäure in Neutralester verwandelt wurde, oder ob zuerst Nitroterephthalsäurebenzylester entstand, der dann erst reducirt wurde.

IV. Versuch. 4.05 g Nitroterephthalsäure wurden mit 10 cm^3 Benzylalkohol und sechs Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt, dann $2\frac{1}{4}$ Stunden am Wasserbade erwärmt. Der größte Theil der Säure blieb ungelöst. Nun wurde in Wasser eingegossen und fünfmal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde dann wie gewöhnlich mit Kalilauge geschüttelt, die kalische Lösung noch einmal mit Äther.

Der ölige Rückstand der ätherischen Lösung wurde durch Destillation im Vacuum von Benzylalkohol befreit. Beim Auflösen des Rückstandes mit Alkohol und Äther blieb eine geringe Menge eines weißen Harzes ungelöst, welches jedenfalls identisch ist mit jenem Harze, das nach Cannizzaro¹ bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzylalkohol entsteht. Die Lösung gab beim Eindampfen eine ölige Abscheidung, ebenso die Mutterlauge beim Verdünnen mit Wasser. Das Öl wurde bei $13\frac{1}{2}$ mm Druck destillirt. Zwischen 158 bis 163° (hauptsächlich bei 161°) gieng ein stickstoffreies Öl über, welches sich durch Kalilauge nicht verseifen ließ und unter dem Drucke von 744 mm bei ungefähr 280° sott; dabei trat der Geruch von Benzaldehyd und ziemlich reichliche Harzbildung ein. Das Destillat war also Benzyläther, dessen Siedepunkt zu 295 bis 298° (corr.) angegeben wird. Dass der Benzyläther sich bei 315° unter Bildung von Bittermandelöl und Harz zersetzt, ist bereits von Cannizzaro² beobachtet und von Lowe³ bestätigt worden. Dass ich reichlichere Harzbildung erhalten habe als die genannten Forscher, kommt wohl

¹ Ann. Chem. Pharm., 92, 114 [1854].

² L. c., S. 116.

³ Liebigs Ann., 241, 375 [1887].

von der Anwendung einer sehr kleinen Menge, beziehungsweise von der hierbei mehr zur Geltung kommenden Überhitzung der Gefäßwände her. Die Bildung von Benzyläther aus Benzylalkohol durch Schwefelsäure ist, soweit mir bekannt, noch nicht beobachtet worden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass sie sich zu einer Darstellungsmethode ausarbeiten lässt.

Der nach dem Abdestillieren des Benzyläthers erhaltene Rückstand war ebenfalls ölig. Er wurde verseift. Dabei blieb ein unverseifbares stickstoffreies Öl übrig, welches mit concentrirter Schwefelsäure sofort verharzt und jedenfalls ein Umwandlungsproduct des Benzylalkohols oder Benzaldehyds ist. Die erhaltene geringe Säuremenge wurde aus Wasser umkrystallisiert. Die erste Fraction war braun, amorph, fluorescierte schwach und zersetzte sich bei 243 bis 262°. Sie könnte vielleicht Azoterephtalsäure neben Amidoterephtalsäure enthalten haben. Die folgende Fraction war hellbraun und fluorescierte stark. Die folgenden Fractionen zeigten starke Fluorescenz und zersetzten sich bei ungefähr 250 bis 260°. Nitroterephtalsäure war nicht in erheblicher Menge dabei, weil alles amorph war, während die Nitrosäure auch neben amorphen Körpern deutlich krystallinisch ist.

Die kalische Lösung gab nach dem Ansäuern, Ausäthern und Umkrystallisieren aus Wasser 3·67 g reine Nitroterephtalsäure und 0·07 g vom Schmelzpunkte 242 bis 247° (ohne blaue Fluorescenz, wohl ebenfalls wesentlich Nitroterephtalsäure).

Eine nennenswerte Veresterung war nicht eingetreten.

Weitere Versuche zur Darstellung der Benzylester schienen wegen der leichten Oxydierbarkeit und Verharzbarkeit des Benzylalkohols keinen Erfolg zu versprechen.

Veresterungsversuch mit Menthol.

2·06 g Nitroterephtalsäure und 7·06 g Menthol (mehr als das Doppelte der berechneten Menge) wurden in einem Kolben mit Steigrohr mittels eines V. Meyer'schen Xylolbades 28½ Stunden auf 135° erhitzt. In der Hitze trat langsam klare Lösung und Dunkelfärbung ein. Der dickflüssige Kolbeninhalt

wurde in Äther gelöst und mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt, die kalische Lösung dann noch mit Äther.

Der Ätherrückstand (5.92 g) schmolz bei 29 bis 34° und war in Petroläther in der Kälte leicht und vollständig löslich, was die Anwesenheit erheblicher Mengen Nitroterephthalsäureester unwahrscheinlich macht. Durch Destillation im Vacuum wurde daraus reines Menthol (Schmelzpunkt 40 bis 42° statt 42°) erhalten. Der noch mentholhaltige Destillationsrückstand wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Lösung verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, ausgeäthert (wobei nur Spuren einer schmierigen Substanz in den Äther giengen, da der Rest des Menthols beim Verdampfen entwichen war), dann die kalische Lösung angesäuert. Es fiel eine amorphe braune Substanz (0.12 g) heraus, die nicht weiter untersucht wurde. Das Filtrat gab beim Ausäthern geringe Mengen eines gelben, amorphen, blau fluorescierenden und bei 263° noch nicht schmelzenden Körpers, der jedenfalls Amidoterephthalsäure enthielt.

Die kalische Lösung schied beim Ansäuern ein dunkles Harz aus, welches beim Auskochen mit Wasser neben Harzen 0.1 g unreine Nitroterephthalsäure (keine Fluoreszenz, Schmelzpunkt 247 bis 258°) gab. Das ungelöst gebliebene Harz wurde einem Verseifungsversuche unterzogen. Der in Kalilauge löslich gewordene Theil gab jedoch wieder nur Harze.

Das Filtrat vom Harze wurde ausgeäthert. Der Äther fluorescierte mäßig stark blau und hinterließ einen Rückstand, welcher beim Umkrystallisieren aus Wasser 0.63 g Nitroterephthalsäure und 0.04 g unreine Fractionen gab.

Somit konnte auch hier Veresterung nicht constatiert werden. Weitere Versuche mit Menthol erschienen wegen der eintretenden Reduction der Nitrosäure und Verharzung aussichtslos.

Zusammenfassung.

1. Es werden Angaben über Darstellung, Salze und Titration der Nitroterephthalsäure gemacht. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 262 bis 263°, der des neutralen Methylesters bei 74 bis 75°. Von letzterem werden neue Bildungsarten und die Krystallform mitgetheilt.

2. Es wurde der neutrale Nitroterephthalsäure-*n*-Propylester dargestellt.

3. Nitroterephthalsäure oxydiert Benzylalkohol zu Benzaldehyd, indem sie in Amidoterephthalsäure und deren bisher unbekannten Benzylester übergeht.

4. Es werden Beobachtungen über Bildung und Eigenschaften des Benzyläthers mitgeteilt.

5. Nitroterephthalsäure wird durch Menthol reduziert.

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

II. Abhandlung:

Über die Veresterung der Brom- und der Oxyterephthalsäure,

von

Rud. Wegscheider und Karl Bittner.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1900.)

A. Experimenteller Theil.¹

Im Anschlusse an die Versuche Wegscheiders über die Veresterung unsymmetrischer Dicarbonsäuren (Monatshefte, Bd. 16, 75; Bd. 18, 418 und 629; Bd. 20, 685) habe ich die Veresterung der Oxy- und der Bromterephthalsäure untersucht und theile im folgenden die Resultate mit.

I. Bromterephthalsäure.

Von Estern der Bromterephthalsäure war bisher nur der neutrale Methylester bekannt, der von Fischli (Ber., 12, 619) durch Einwirkung des Chlorids auf Holzgeist erhalten wurde.

Darstellung und Eigenschaften der Bromterephthalsäure.

Fischli (Ber., 12, 619) stellte dieselbe durch Oxydation von 2-Brom-*p*-Toluylsäure mit Chamäleon dar. Eine andere Darstellungsmethode rührt von Fileti her (Gaz. chim., 16, 297), der die Säure beim Kochen von Bromcymol mit Salpetersäure erhielt. Ich bediente mich zur Herstellung der Bromterephthalsäure der Sandmeyer'schen Reaction, die es gestattet, eine

¹ Von Karl Bittner.

Amidogruppe gegen Brom auszutauschen. Als Ausgangsmaterial benützte ich die Amidoterephtalsäure, die ich aus der Nitrosäure nach dem Vorgange von Burkhardt (Ber., 10, 145) durch Reduction erhielt.

5 g Nitrosäure wurden mit 8 g Zinn und 17 g concentrirter Chlorwasserstoffsäure reducirt. Die Reaction ist so lebhaft, dass beträchtliche Erwärmung eintritt, welche Kühlung nöthig macht. Wenn die freiwillige Erwärmung aufgehört hat, wird noch einige Zeit am Wasserbade erwärmt. Hierbei scheidet sich das Zinndoppelsalz als weiße compacte Masse aus, welche aber beim Verdünnen mit Wasser sofort unter Ausscheidung der gelben Amidosäure zerfällt. Zur Reinigung wird dieselbe mit Wasser gewaschen, dann in Salzsäure gelöst und mit essigsaurem Natrium wieder gefällt.

Diazotierung. Zuerst machte ich den Versuch so, dass ich zu der aus 2.1 g CuSO_4 , 6 g BrK, 6.8 g H_2O , 1 g H_2SO_4 , 3.5 g Kupferspänen bereiteten, bis zur Entfärbung gekochten Lösung von Kupferbromür 3 g Amidosäure zugab und dann 1.4 g NaNO_2 (10% Überschuss), gelöst in Wasser, zutropfen ließ. Das erhaltene Product zeigte aber bloß einen Bromgehalt von 26.2%, also ein Manco von 6.5%. Es war dies ein Gemisch von Amido- und Bromterephtalsäure, dessen Trennung nicht gelang, da ihre Löslichkeitsverhältnisse nur sehr wenig verschieden sind. Folgende Methode erwies sich als die beste. 3 g der Amidosäure wurden, um sie in fein vertheiltem Zustande zu erhalten, in möglichst wenig gewöhnlicher Natronlauge gelöst und wieder mit Schwefelsäure gefällt. Dann wurde dieses Gemisch mit 10 cm^3 einer 49% Bromwasserstoffsäure versetzt und unter Eiskühlung langsam mit der obigen Menge Natriumnitrit versetzt, wobei die Temperatur 5° nicht überschritt. Diese die diazotierte Amidosäure enthaltende Flüssigkeit wurde in die nach obiger Angabe bereitete Kupferbromürlösung eingetragen, wobei eine außerordentlich lebhafte Gasentwicklung zu bemerken ist. Wenn dieselbe nachlässt, so wird noch einige Zeit zur Erreichung einer vollständigen Umsetzung erwärmt. Die Flüssigkeit wurde dann verdünnt und ausgeäthert, wobei die Hauptmenge sofort in den Äther übergeht. Derselbe zeigte noch immer eine leichte Fluorescenz, was auf eine Verunreinigung

durch Amidosäure schließen ließ. Der nach Abdunsten des Äthers erhaltene Rückstand wurde dann behufs Reinigung einer fractionierten Fällung unterworfen. Das Rohproduct wurde in Kali gelöst, wobei die Lösung eine dunkelrothe Färbung annimmt. Aus dieser Lösung habe ich drei bis vier Fractionen durch Fällung mit sehr verdünnter Salzsäure abgeschieden. Die erste war dunkel, die folgenden immer heller, bis endlich auf Zusatz von viel Salzsäure die Hauptmenge der Säure als weiße voluminöse Masse sich ausscheidet. Dieselbe wurde durch Umkrystallisieren aus heißem verdünntem Methylalkohol gereinigt und zeigte keine Fluorescenz mehr. Den Schmelzpunkt fand ich zu 301 bis 303°. Das Thermometer war durch Bestimmung des Siedepunktes von Diphenylamin (301°) geprüft worden. Er stimmt also fast genau mit dem, den Fischli angibt (303 bis 304°). Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab Folgendes:

0.3307 g Substanz ergab 0.2527 g Br Ag.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_5BrO_4$	Gefunden
Br	32.4	32.57

Aus den dunkleren Fractionen kann durch Vereinigung und Wiederholung der fractionierten Fällung noch eine kleine Menge allerdings nicht ganz weißer Säure erhalten werden.

Das saure Kalisalz lässt sich nicht auf dem gewöhnlichen Wege herstellen. Löst man Säure in der zur Herstellung des neutralen Salzes berechneten Menge Kali und trägt dann die gleiche Menge Säure ein, so erhält man nach eingetretener Lösung beim Einengen eine Krystallisation, die einen viel zu geringen Gehalt an Kalium ergibt (0.4% statt 13%).

Esterification der Bromterephthalsäure.

I. Mit Salzsäure.

a) 5 g der Säure wurden in 50 cm³ Methylalkohol gelöst, in diese Lösung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Beim Erkalten scheidet sich ein Haufwerk von Krystallen aus; die Hauptmenge wird erst beim Verdünnen mit

Wasser erhalten. Zur Reinigung wurde aus heißem verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 4·5 g reiner Neutralester, Schmelzpunkt 54°.

b) 5 g Säure wurden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit 5 cm^3 eines mit Salzsäuregas gesättigten Methylalkohols, der 0·4 g HCl im Cubikcentimeter enthielt, versetzt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung mit Wasser gefällt und die Fällung mit Benzol ausgekocht, um die gebildete Estersäure und Neutralester in Lösung zu bringen. Ungelöst blieb 2·8 g unveränderte Säure. Das Benzol wurde abgedunstet, der Rückstand mit verdünntem Ammoniak verrieben, um die Estersäure in Lösung zu bringen. Ungelöst blieb 0·9 g Neutralester. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Salzsäure gefällt. Die Fällung wurde aus heißem Wasser bis zum constanten Schmelzpunkte umkrystallisiert. Schmelzpunkt 164°. Ich erhielt 0·1 g an reiner Estersäure, welche ich β -Bromterephthalestersäure nennen will.

II. Mit H_2SO_4 .

a) 5 g Säure wurden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit 5 cm^3 H_2SO_4 1½ Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung wurde mit Wasser gefällt, die Fällung mit verdünntem Ammoniak behandelt. Ungelöst blieb 4·3 g Neutralester. Die aus der Lösung mit Salzsäure erhaltene Fällung zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 164°. Ein Gemisch dieser mit der beim vorigen Versuche erhaltenen schmilzt auch bei dieser Temperatur. Ausbeute 0·4 g. Es entsteht also bei diesem Versuche ebenfalls β -Estersäure, wie bei dem Versuche mit Salzsäure.

b) 5 g Säure wurden in 30 cm^3 Alkohol gelöst und mit dem gleichen Volum Schwefelsäure unter Vermeidung einer Erwärmung versetzt. Nach 24 Stunden war noch keine Reaction wahrzunehmen. Nach 4 Tagen war alles in Neutralester verwandelt worden.

Einwirkung von Jodmethyl auf saures bromterephthalsaures Kali.

Da ich das Kalisalz in fester Form nicht erhalten konnte, so nahm ich die Einwirkung des Jodmethyls auf in Methyl-

alkohol gelöstes Salz vor. 5 g Säure wurden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit der zur Bildung des sauren Kalisalzes nöthigen Menge wässerigen Kalis versetzt.¹ Dazu wurde 5 g Jodmethyl gegeben und am Rückflusskühler durch 20 Stunden erhitzt. Die Lösung wurde dann mit Wasser gefällt, die Fällung mit verdünntem Ammoniak behandelt, worin sich alles löste, was auf Abwesenheit von Neutralester schließen ließ. Die Lösung wurde also wieder mit Salzsäure gefällt, die Fällung mit heißem Benzol behandelt, worin 4 g Säure ungelöst blieb. Die Lösung wurde abgedunstet. Der Rückstand, aus heißem Wasser umkrystallisiert, liefert 0.8 g einer Estersäure vom Schmelzpunkte 145° , die von der bei den vorigen Versuchen erhaltenen verschieden ist und die ich daher α -Bromterephthalestersäure nennen will.

Einwirkung von Methylalkohol auf Bromterephthalsäure im Einschmelzrohre.

Bei 100° trat keine Einwirkung ein; ich nahm daher einen zweiten Versuch bei 150° vor. 8 g Säure wurden zu 4 g in 30 cm^3 Methylalkohol gelöst und im zugeschmolzenen Rohre durch 8 Stunden erhitzt. Aus der erhaltenen Lösung wurde dann der Alkohol abgedunstet und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Die aus der benzolischen Lösung erhaltene Krystallisation zeigt nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 164° , war also β -Estersäure. Die Lauge wurde dann eingeeengt und ergab noch 0.6 g unreiner Estersäure. Die Endlauge wurde schließlich mit Ligroin gefällt und die Fällung mit verdünntem Ammoniak behandelt, worin Neutralester ungelöst blieb. Die aus der Lösung mit Salzsäure erhaltene Fällung zeigte den Schmelzpunkt 120 bis 125° . Da ich vermuthete, dass diese ein Gemisch beider Estersäuren sei, versuchte ich, fractioniert zu fällen. Ich erhielt auch eine höher schmelzende Fraction, 143 bis 147° . Ein Gemisch dieser mit der Estersäure vom Schmelzpunkte 145° schmolz aber schon bei 135 bis 137° , also zu tief, so dass sich nicht mit Sicherheit die Bildung auch der zweiten Estersäure bei diesem Versuche constatieren lässt.

¹ Bei Anwendung von methylalkoholischem Kali scheidet sich Salz aus.

Ausbeute 2·3 g reine Estersäure, 0·6 g unreine, 2 g Neutral-
ester, 1·4 g unveränderte Säure, Rest diese Gemische.

Halbverseifung des Neutralesters mit Kalilauge.

5 g Neutralester wurden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit der zur Halbverseifung nöthigen Menge Kali am Rückflusskühler bis zum Eintritte der neutralen Reaction gekocht. Die Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt und mit Äther zur Entfernung neutraler Substanzen ausgeschüttelt. 0·2 g Neutralester waren in diesen übergegangen. Das in der wässrigen Lösung vorhandene Kalisalz wurde dann mit Salzsäure zersetzt, wobei sich die freie Estersäure ausscheidet. Dieselbe wurde aus Wasser umkrystallisiert und hatte den Schmelzpunkt 145° , ist also α -Estersäure. Ausbeute 4·4 g reiner Estersäure.

Neutralester.

Derselbe entsteht bei allen Esterificationsmethoden (ausgenommen die Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz) in größerer oder kleinerer Menge. Zur Darstellung desselben empfiehlt sich am besten die Esterification mit Salzsäure oder Erhitzen mit H_2SO_4 . Derselbe zeigte im reinen Zustande immer den Schmelzpunkt 54° ; Fischli fand ihn bei 42° , Fileti bei 52 bis 53° .

Eigenschaften und Constitution der Estersäuren.

Zum Unterschiede von der freien Säure zeigen die beiden Estersäuren ein bedeutend besseres Krystallisationsvermögen. Während man die erstere meistens anscheinend amorph, seltener deutlich krystallinisch erhält, gelingt es, die beiden Estersäuren beim langsamen Erkalten der heißen wässrigen Lösung in seidenglänzenden langen Nadeln zu erhalten. Sie sind beide in Alkohol leicht löslich, daraus durch Wasser fällbar, leicht löslich in Äther, heißem Wasser, Benzol, daraus durch Ligroin fällbar. Keine von ihnen zeigte einen Krystallwassergehalt. Die α -Säure ist in kaltem Wasser schwerer löslich als die β -Säure. Die α -Säure ist schneeweiß, die β -Säure habe ich immer hellgelb erhalten. Ich lasse nun ihre Analyse folgen.

Die bei 100° getrockneten Substanzen ergaben:

α -Säure. 0·2043 g Substanz ergab 0·3128 g CO₂ und 0·0552 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_7BrO_4$	Gefunden
C	41·74	41·75
H	2·70	2·71

β -Säure. 0·1947 g Substanz ergab bei der Methoxylbestimmung 0·1812 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_7BrO_4$	Gefunden
OCH ₃	12·36	12·27

Ich habe mit der Bromterephthalsäure und den beiden Estersäuren Fällungen mit Metallsalzlösungen vorgenommen, und zwar so, dass ich einprocentige, mit NH₃ neutralisierte Lösungen der Säuren herstellte. Das Resultat zeigt die folgende Tabelle.

	Bleiacetat	CuSO ₄	AgNO ₃	FeCl ₃	Hg(NO ₃) ₂
Freie Säure	Niederschlag, im Überschusse löslich, fällt beim Kochen sofort wieder aus	Allmählich Fällung	Niederschlag	Bräunliche Fällung	Leichte Trübung
β -Estersäure	Dasselbe	Keine Fällung	Allmählich Fällung	Weisse Fällung	Reichliche Fällung
α -Estersäure	Fällt beim Kochen nicht aus	Allmählich Fällung	Reichliche Fällung	Weisse Fällung	Reichliche Fällung

Mit HgCl₂ habe ich keine Fällungen erhalten.

Für die Darstellung der α -Estersäure eignet sich die Halbverseifung des Neutralesters am besten, für die Darstellung der β -Estersäure Erhitzen der freien Säure mit Methylalkohol im Einschmelzrohr. Zur Ermittlung der Constitution der beiden Estersäuren habe ich noch ihre Silbersalze hergestellt. Dazu habe ich die Estersäuren in der berechneten Menge verdünnten Ammoniaks gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Zur Reinigung habe ich die Salze aus heißem Wasser umkrystallisiert, aus dem sie sich beim Erkalten in weißen Flocken ausscheiden.

Zur Analyse wurden die Salze bei 100° getrocknet. Das Silber wurde bestimmt, indem die getrockneten Salze zuerst an der Luft und dann im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome geglüht wurden.

Silbersalz der α -Säure: 0.2685 g Substanz ergab 0.0797 g metallisches Silber.

In 100 Theilen:

Berechnet für $C_9H_6AgBrO_4$	Gefunden
29.39	29.69

Silbersalz der β -Säure: 0.2437 g Substanz ergab 0.0718 g Silber.

In 100 Theilen:

Berechnet	Gefunden
29.39	29.46

Die Zersetzung der Silbersalze wurde in einer Eprouvete im Luftstrome mit vorgelegter Kalilauge und folgendem Barytwasser vorgenommen; bei 220° begann sich letzteres zu trüben, auch machte sich der charakteristische Geruch aromatischer Bromkörper geltend. Doch konnte im Rückstande der Eprouvete nach der Verseifung desselben nur Bromterephthalsäure constatiert werden. Selbst beim Erhitzen auf 300° im Eisenfeilbade war kein anderes Resultat zu erzielen. Schließlich versuchte ich, durch Destillation der freien Estersäuren Kohlensäure abzuspalten, machte aber die interessante Wahrnehmung,

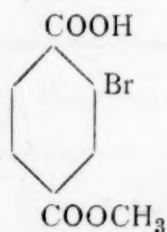
dass dieselben unzersetzt destillieren. Die α -Säure siedet unter 37 mm Druck bei 235°, die β -Säure unter 19 mm Druck bei 233°. Dass dieselben in der That unzersetzt destillieren, beweist der Umstand, dass sie nach dem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt zeigten und nach der Verseifung Bromterephthalsäure zurückgeben.

Nachdem die Versuche, die Silbersalze zu zersetzen, keine Aufschlüsse über die Constitution der beiden Isomeren gaben, so ist für dieselbe bloß die elektrische Leitfähigkeitsconstante entscheidend. Die Bestimmung derselben, die ich Herrn Prof. Wegscheider zu verdanken habe, ergab folgende Werte:

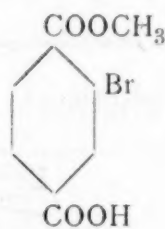
Für die α -Säure $K = 0.037$.

» » β -Säure $K = 0.50$.

Die Constante der letzteren ist also mehr als zehnmal so groß als die der ersteren. Dies ist auch der Grund, warum ich entsprechend dem Vorschlage Wegscheiders (Monatshefte, 16, 141), die bei 145° schmelzende Estersäure als α -Säure bezeichnet habe. Da nach Analogie mit den Brombenzoesäuren jene Estersäure die stärkere sein muss, die das freie Carboxyl in Orthostellung zum Brom hat, so ergibt sich folgende Constitution für die beiden Estersäuren:



β -Bromterephthalarmethylestersäure.



α -Bromterephthalarmethylestersäure.

II. Oxyterephthalsäure.

Ich habe dieselbe nach der Vorschrift von Burkhardt (Ber., 10, 145) hergestellt. Derselbe machte sie aus Amidosäure durch Diazotieren und Kochen mit Wasser. Beim Diazotieren ist jedoch stets darauf zu achten, dass die Schwefelsäure im Überschusse vorhanden ist, da sonst Dunkelfärbung der Substanz eintritt. Diese ist jedoch leicht durch Entfärben der alkalischen Lösung mit Thierkohle zu beseitigen. Zur vollständigen Reinigung habe ich auch hier die fractionierte Fällung

vorgenommen, doch gelang es nicht, ein vollständig weißes Product zu erhalten; dasselbe zeigt einen gelblichen Stich.

Esterification der Oxyterephthalsäure.

I. Mit HCl.

a) Durch Einleiten von Salzsäuregas durch 2 Stunden in die methylalkoholische Lösung der Säure entsteht, wie schon Burkhardt gezeigt hat, ausschließlich Neutralester.

b) 5 g Säure wurden in 100 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit 5 cm^2 eines mit Salzsäuregas gesättigten Methylalkohols versetzt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung mit Wasser gefällt. In der Fällung konnte aber weder Neutralester, noch Estersäure constatirt werden.

II. Mit H_2SO_4 .

a) 4 g Säure wurden in 100 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit 5 cm^3 H_2SO_4 1 1/2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung wurde mit Wasser gefällt und die Fällung mit verdünntem Ammoniak behandelt. Ungelöst blieb 1.7 g Neutralester. Die Lösung wurde mit Salzsäure gefällt, die Fällung aus heißem verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 177°. Das Product ist eine Estersäure, die ich β -Oxyterephthalmethylestersäure nennen will.

b) 4 g Säure wurden in 80 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit dem gleichen Volum Schwefelsäure in der Kälte versetzt. Nach 24 Stunden schied sich ein Haufwerk von Krystallen aus, das sich als Neutralester entpuppte. Weitere Mengen konnten noch durch Verdünnen der Lauge mit Wasser erhalten werden. Bildung von Estersäure konnte bei diesem Versuche nicht beobachtet werden.

Verseifung des Neutralesters mit Kali.

4 g Neutralester wurden in methylalkoholischer Lösung mit der zur Halbverseifung nöthigen Menge Kali versetzt und bis zur neutralen Reaction am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, wobei

0.6 g Neutralester in den Äther giengen, schließlich mit Salzsäure gefällt. Die Fällung wurde dann mit Benzol ausgekocht, worin die freie Säure fast unlöslich ist. Nach Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol zeigte das in Benzol Lösliche dem Schmelzpunkt 177° . Dass diese Substanz mit der bei Versuch II a erhaltenen Estersäure identisch ist, wurde dadurch bewiesen, dass ein Gemisch beider ebenfalls den Schmelzpunkt 177° zeigt. Ausbeute 2.8 g reine Estersäure.

Einwirkung von Jodmethyl auf saures oxyterephthalsaures Kali.

Die Darstellung des sauren Kalisalzes gelingt bei der Oxyterephthalsäure nach der üblichen Methode. 5 g Säure habe ich in der zur Bildung des neutralen Salzes berechneten Menge Kalilauge gelöst, hierauf weitere 5 g Säure hinzugegeben. Beim Einengen tritt Ausscheidung ein. Von dieser habe ich, nachdem sie lufttrocken war, eine Krystallwasserbestimmung gemacht.

Bei 140° verlor 0.2648 g Substanz 0.0190 g.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_5 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O	7.60	7.17

Dieser Gehalt entspricht einem Molecüle Krystallwasser.
Analyse der bei 140° getrockneten Substanz:

0.2657 g Substanz ergab 0.1000 g K_2SO_4 .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_5$	Gefunden
K.....	17.7	16.90

10 g des Kalisalzes wurden mit Methylalkohol überschichtet und mit 10 g Jodmethyl am Rückflusskühler durch 20 Stunden erhitzt. Die alkoholische Lösung wurde dann von dem unzersetzten Kalisalze getrennt und abgedunstet. Der Rückstand wurde mit Benzol ausgekocht. Aus der benzolischen Lösung erhielt ich eine Krystallisation, die nach der Reinigung

den Schmelzpunkt 206 bis 208° zeigte. Ausbeute 0·2 g. Es war eine von der früheren verschiedene Estersäure, die ich α -Oxyterephthalmethylestersäure nennen will. Ein Gemisch dieser mit der β -Säure schmolz bei 170 bis 172°.

Einwirkung von Methylalkohol im Rohre.

5 g Säure wurden mit 30 cm³ Methylalkohol überschichtet und im Einschmelzrohre auf 180° durch 8 Stunden erhitzt. Der Alkohol wurde abgedunstet und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Ungelöst blieb 2·6 g Säure. Die benzolische Lösung wurde dann abgedunstet, der Rückstand mit verdünntem NH₃ behandelt; ungelöst blieb 0·6 g Neutralester. Aus der Lösung erhielt ich durch Salzsäure eine Substanz, die nach der Reinigung den Schmelzpunkt 177° zeigt, also mit der β -Säure identisch ist, was auch durch den Schmelzpunkt eines Gemisches (177°) bewiesen wird.

Eigenschaften und Constitution der Estersäuren.

Beide sind in heißem Wasser leichter löslich als die freie Säure, löslich in warmem Benzol, in Äther und Alkohol leicht löslich, aus Alkohol durch Wasser fällbar. Sie krystallisieren in feinen weißen Nadeln. Die β -Säure ist in CHCl₃ leichter löslich als die andere. Analysen:

α -Estersäure: 0·2277 g der bei 100° getrockneten Substanz ergab 0·2638 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_8O_5$	Gefunden
OCH ₃	15·81	15·62

β -Estersäure: 0·1501 g der bei 100° getrockneten Substanz ergab 0·1709 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_8O_5$	Gefunden
OCH ₃	15·81	15·01

Die Silbersalze habe ich nach derselben Methode wie bei der Bromterephthalsäure hergestellt.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes der β -Estersäure:

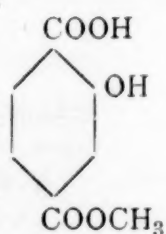
0.2881 g ergab 0.0811 g Silber.

In 100 Theilen:

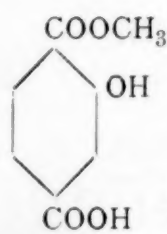
	Berechnet für $C_9H_7AgO_5$	Gefunden
Ag	35.88	35.55

Die Zersetzung des Silbersalzes habe ich unter denselben Bedingungen vorgenommen wie bei der Bromterephthalsäure. Es war der Geruch von Phenol wahrzunehmen; aber trotz der hohen Temperatur von 300° blieb das Salz zum größten Theile unzersetzt.

Indessen ist die Constitution der beiden isomeren Ester-säuren durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Eisenchlorid bis zu einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit sichergestellt. Während nämlich die β -Estersäure vom Schmelzpunkte 177° die purpurviolette Eisenreaction der freien Säure zeigt, gibt die andere eine gelbrothe Färbung. Verseift man aber die letztere, so zeigt sie natürlich die purpurviolette Eisenreaction der Oxyterephthalsäure. Nimmt man also an, dass das Auftreten der purpurrothen Färbung an das zur Carboxylgruppe benachbarte Hydroxyl gebunden ist, wie es bei der Salicylsäure im Gegensatze zur *m*-Oxybenzoesäure der Fall ist, so ergibt sich folgende Constitution:



β -Estersäure.



α -Estersäure.

Endlich unterscheidet sich auch die Salicylsäure von den beiden anderen Oxybenzoesäuren durch ihre leichte Löslichkeit in Chloroform. Da nun auch die β -Säure in Chloroform viel leichter löslich ist als die α -Säure, so ist die von mir angenommene Constitution sehr wahrscheinlich. Leider hatte ich

von der α -Säure nur so wenig erhalten, dass für die Leitfähigkeitsbestimmung nichts übrig blieb. Da aber nach der Analogie mit den Oxybenzoesäuren nicht zu bezweifeln ist, dass jene Estersäure die größere Dissociationsconstante hat, in der das freie Carboxyl dem Hydroxyl benachbart ist, befindet sich die gewählte Benennung jedenfalls im Einklange mit den von Wegscheider vorgeschlagenen Bezeichnungen.

Anhang. Geleitet von dem Bestreben, die Constitution der Oxyterephthalestersäuren festzustellen, habe ich es versucht, vermittels der Schmitt'schen Reaction durch Einwirkung von Kohlensäure auf das Natriumsalz des *m*-Oxybenzoesäuremethylesters eine Oxyterephthalestersäure zu erhalten. Dazu habe ich den noch unbekannten Methylester der *m*-Oxybenzoesäure dargestellt. Ich erhielt ihn durch Erhitzen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Schwefelsäure. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein Öl ab. Ich habe die Flüssigkeit ausgeäthert; nach Abdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung habe ich in wenig Benzol gelöst, worin sich der Äther leicht löste, und mit Ligroin versetzt. Nach einiger Zeit scheidet er sich in prachtvoll rechteckigen Blättchen aus. Schmelzpunkt 69° .

Zur Herstellung des Natriumsalzes habe ich ihn in absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit der in absolutem Alkohol gelösten, berechneten Menge Natriumäthylat versetzt. Der Alkohol wurde im Vacuum abgedunstet; das Salz hinterbleibt als rein weiße Masse. Es wurde noch weiter bei 100° im Vacuum getrocknet.

Der Versuch, Carboxyl einzuführen, misslang, da Verseifung des Natriumsalzes eintrat.

Da Haehle die Schmitt'sche Reaction mit dem Äthylester durchführen konnte,¹ wird sie wohl auch beim Methylester durchführbar sein, wenn Wasserspuren vollständig ausgeschlossen sind. Feuchtes Natriumsalz verseift sich schon bei 100° . Da aber auch eine Wanderung der Methylgruppe bei höherer Temperatur nicht ausgeschlossen ist und die Synthese

¹ Journal für prakt. Chemie, N. F., 44, 14.

einer Oxyterephthalestersäure auf diesem Wege daher doch keinen völlig unanfechtbaren Beweis für die Constitution geliefert hätte, habe ich den Versuch nicht weiter verfolgt.

B. Theoretischer Theil.¹

Sowohl bei der Brom-, als bei der Oxyterephthalsäure ist das dem Brom, respective Hydroxyl benachbarte Carboxyl das stärkere und zugleich dasjenige, bei dem die sterischen Hinderungen stärker wirksam sind. Es ist daher bei den substituierten Terephthalsäuren ein ähnliches Verhalten hinsichtlich der Veresterung zu erwarten wie bei der Hemipinsäure.

Nach den von mir (Monatshefte, 16, 141; 18, 640) aufgestellten Regeln hängt die Esterbildung aus sauren Salzen und Jodalkyl von der Stärke der Carboxyle ab, und zwar wird das stärkere verestert. Es entstehen also α -Estersäuren. Diese Regel war bisher nur durch das Verhalten der Hemipinsäure (Wegscheider, Monatshefte, 16, 131) gestützt. Bei der Camphersäure, deren Carboxyle sich hinsichtlich der Dissociierbarkeit nicht sehr unterscheiden, waren beide Estersäuren erhalten worden (Wegscheider, Monatshefte, 20, 685). Die von Bittner untersuchten Säuren gaben ebenfalls α -Estersäuren, wodurch die Regel bestätigt wird.

Bei der Veresterung mit Salzsäure und Alkohol soll nach einer von mir aufgestellten Regel jenes Carboxyl zuerst verestert werden, bei dem die sterischen Hinderungen weniger wirksam sind. Bei den substituierten Terephthalsäuren ist daher wie bei der Hemipinsäure und im Gegensatze zur Camphersäure die Esterification des schwächeren Carboxyls, also Bildung von β -Estersäuren zu erwarten. Das wurde in der That bei der Bromterephthalsäure beobachtet; bei der Oxyterephthalsäure wurde auf diesem Wege nur Neutralester erhalten, doch werden sich wohl auch Bedingungen ermitteln lassen, unter denen auch Estersäure entsteht.

Für die Veresterung mit Schwefelsäure und Alkohol habe ich dieselbe Regel gegeben wie für Salzsäure. Das hat sich

¹ Von Rud. Wegscheider.

auch bei den untersuchten Säuren bestätigt, indem auf diesem Wege β -Estersäuren erhalten wurden.

Bei der Anwendung von viel Schwefelsäure wurde nur Neutralester erhalten. Die von mir (Monatshefte, 18, 652) aufgeworfene Frage, ob bei Anwendung von viel Schwefelsäure ein specifischer, von der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen verschiedener Einfluss der Schwefelsäure in Betracht kommt, hat daher durch die Versuche Bitttners keine Beantwortung erfahren.

Die Verseifung des Neutralesters mit Alkalien soll nach einer von mir (Monatshefte, 16, 147) aufgestellten Regel Estersäuren geben, welche mit den mit Alkohol und Salzsäure oder Schwefelsäure entstehenden isomer sind. Das ist in der That bei der Bromterephthalsäure der Fall, welche bei dieser Reaction α -Estersäure gibt. Ich und bald darauf auch V. Meyer haben hervorgehoben, dass die Verseifung ebenso wie die Veresterung mit Salzsäure und Alkohol von den sterischen Hinderungen abhängt, so dass das schwerer zu esterificierende Carboxyl auch schwerer verseift wird. Daraus folgt nothwendig die von mir aufgestellte Regel. Indes habe ich seither aufmerksam gemacht (Monatshefte, 18, 634), dass der Satz von der Analogie zwischen der Veresterung mit Salzsäure und der Verseifung mit Kali einer Einschränkung bedarf. Hiefür liefert die Oxyterephthalsäure einen experimentellen Beleg. Sie ist die erste unsymmetrische Dicarbonsäure, die bei der Veresterung mit Schwefelsäure und bei der Verseifung des Neutralesters dieselbe Estersäure liefert. Beim Oxyterephthalsäureester wird jenes Carboxyl zuerst verseift, bei dem die sterischen Hinderungen stärker wirksam sind. In welcher Weise der Satz von der Beeinflussung der Verseifung durch sterische Hinderungen einzuschränken ist, wird sich erst an der Hand eines größeren Beobachtungsmateriales ermitteln lassen.

Ich habe auch die Frage aufgeworfen (Monatshefte, 18, 655), ob die Esterbildung aus Säure und Alkohol bei Gegenwart starker Säuren (indirecte Esterbildung) in derselben Weise von der Constitution des Säuremolecüls abhängt, wie die Esterbildung aus Säure und Alkohol allein (directe Esterbildung). Bei der Hemipinsäure geben die directe und die

indirecte Esterbildung verschiedene Estersäuren. Ich habe hervorgehoben, dass aus diesem Resultate nicht auf eine wesentliche Verschiedenheit der directen und der indirecten Esterbildung geschlossen werden kann, sondern dass das Verhalten der Hemipinsäure wahrscheinlicher als ein durch intermediäre Anhydridbildung bedingter Ausnahmefall aufzufassen ist. Diese Auffassung wird durch Bittners Versuche bestätigt. Bei beiden untersuchten substituierten Terephtalsäuren liefert die directe, wie die indirecte Methode β -Estersäuren. (Bei der Bromterephtalsäure ist allerdings die Bildung der Isomeren in kleiner Menge nicht ausgeschlossen.) Es wird also auch bei der directen Esterbildung jenes Carboxyl zuerst esterifiziert, welches weniger durch sterische Hinderungen beeinflusst ist. Daher kann bei der directen Esterbildung entsprechend der Henry'schen Hypothese eine intermediäre Anlagerung von Alkohol an die Carbonylgruppe angenommen werden.

Zusammenfassung.

Es wurde eine neue Darstellungsmethode der Bromterephtalsäure aus Amidosäure beschrieben. Ferner wurde die Esterification der Brom- und der Oxyterephtalsäure mit Methylalkohol allein und bei Gegenwart von Salzsäure und Schwefelsäure, ferner die Einwirkung von Jodmethyl auf die sauren Kalisalze dieser Säuren, endlich die unvollständige Verseifung der Neutralester untersucht. Hierbei wurden die beiden isomeren Methylestersäuren beider Säuren zum erstenmale dargestellt. Ferner wurden Angaben über den *m*-Oxybenzoesäuremethylester gemacht. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den Wegscheider'schen Regeln über die Veresterung unsymmetrischer Dicarbonsäuren überein. Nur bei der Verseifung des Neutralesters der Oxyterephtalsäure tritt eine (von Wegscheider vorausgesehene) Ausnahme ein. Für die Esterbildung aus Säure und Alkohol allein gelten dieselben Regeln wie für die bei Gegenwart starker Säuren.

Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln

(II. Mittheilung)

von

Dr. V. v. Cordier.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1900.)

Die Thatsache, dass die Lichtqualität bei der Zersetzung lichtempfindlicher Körper, wie Chlorsilber, eine ganz wesentliche Rolle spielt, ist zuerst von Scheele (1777)¹ erkannt worden, indem er zeigte, dass die Wirkung bei den violetten Strahlen am kräftigsten und schnellsten eintritt, was dann bald darauf Senebier (1782)² durch Messungen bestätigte. Zu gleicher Zeit mit diesem Forscher entdeckte Ingenhouss den Einfluss, den das Sonnenlicht auf die Assimilation des Kohlenstoffs im Pflanzenchlorophyll ausübt, ein Problem, das in der Folge viele, wie Draper, Sachs, Pfeffer, Daubeny³ und mehrere andere beschäftigte, welche denn auch die gelben Lichtstrahlen, also einen ganz anderen Theil des Spectrums wie Scheele bei seinen Versuchen, als bei diesem pflanzenphysiologischen Vorgange am wirksamsten, feststellten. Die Angaben von Scheele und Senebier benützend, dehnte Becquerel⁴ Mitte des 19. Jahrhunderts seine Versuche auf verschiedene photographische Stoffe, wie Chlor-, Brom-, Jodsilber, Papier, das mit Kaliumbichromatlösung oder Guajak-tinctur getränkt war, aus. Auch er fand bei allen diesen Körpern,

¹ Scheele, Von der Luft und dem Feuer, 72.

² Mém. Phys.-Chim. III.

³ Phil. Trans. 1836, 149.

⁴ Ann. de Phys. et Chim. (3), 9, 263, 1843.

mit Ausnahme des Kaliumbichromates und bei den vorgängig belichteten Halogensilberverbindungen, die schon durch gelbes und grünes Licht in erhöhtem Maße zersetzt werden, das Maximum der Wirkung im blauen, violetten und dem von Ritter (1801) entdeckten ultravioletten Theil des Spectrums. Der Ort dieses Maximums ist allerdings nicht immer derselbe, sondern zeigt bei verschiedenen Substanzen kleine Verschiebungen.

Darnach wurde angenommen, dass unter gewöhnlichen Umständen die zersetzende Wirkung des Lichtes auf bestimmte Bezirke des Spectrums beschränkt bleibt. Erst H. W. Vogel¹ und J. M. Eder² haben bekanntlich gezeigt, wie Substanzen — und namentlich sind dies die Halogensilberverbindungen —, die von gelbem und rothem Lichte wenig oder gar nicht angegriffen werden, bei Anwesenheit von gewissen organischen Farbstoffen durch diese Lichtsorten auch erregbar, also »sensibilisiert« werden. Die Untersuchungen über die Sensibilatoren sind so zahlreich, dass an dieser Stelle auf die umfangreiche Literatur in dieser Beziehung bloß hingewiesen werden kann.

Wie aus dieser gedrängten Übersicht hervorgeht, beschränkte man sich bisher darauf, nur die zersetzende Wirkung des Lichtes von verschiedener Wellenlänge zu studieren. Da ich nun vor kurzem Gelegenheit hatte,³ den die Bildung von Chlorsilber aus seinen Componenten fördernden Einfluss des Lichtes festzustellen, so lag der Gedanke nahe, ob sich nicht bei den verschiedenen Lichtqualitäten Abstufungen in dieser synthetisierenden Wirkung nachweisen ließen. Versuche in dieser Hinsicht sind zwar schon von J. Schramm und J. Zakrzewsky⁴ an Benzolkohlenwasserstoffen, die im grünen und gelben Lichte am leichtesten und schnellsten Brom addieren, ausgeführt worden, aber über die Bildung der Halogensilberverbindungen in den verschiedenen Lichtsorten ist bisher noch nichts bekannt.

¹ Pogg. Ann., 153, 218, 1874.

² Diese Sitzungsberichte, 90, 1097, 1884.

³ Monatshefte für Chemie, XXI, 184 ff.

⁴ Monatshefte für Chemie, VIII, 299 bis 309.

Diese Versuche, die den Einfluss von rothem, grünem und violettem Lichte, sowie den der Röntgenstrahlen auf die Aufnahme von Chlor durch metallisches Silber klarlegen sollten, wurden mit dem in der I. Mittheilung¹ beschriebenen Apparate und im wesentlichen auf dieselbe Art ausgeführt. Das Chlor, welches auf die Silberspiralen hier einwirkte, war, wie dort, durch Elektrolyse erzeugt. Es sei an dieser Stelle kurz bemerkt, dass der Apparat zur Erzeugung des elektrolytischen Chlorgases verbessert werden konnte, indem die negative Elektrode von oben in die Salzsäure getaucht und die positive mittels eines im Vacuum mit Paraffin imprägnierten Korkes an Stelle des Stoppels *b* eingesetzt wurde. Eine weitere kleine Abänderung erfuhr die Zusammenstellung dadurch, dass ich statt des Geißler'schen Kali-Apparates einen mit Porzellan-schrot beschickten Befeuchtungsturm einschaltete, der, mit einem Hahntrichter versehen, vor jedem Versuche frisches Wasser über die Schrote zu gießen und so die Salzsäure vollkommener zu entfernen erlaubte. Die U-Röhren mit den Silbernetzrollen waren wieder in schwarzen Holzkästchen im verdunkelten Zimmer vor fremdem Lichte geschützt. Die Rückwand des einen bildete bei den Arbeiten mit farbigem Lichte das betreffende Lichtfilter.

Was nun dieses selbst anbelangt, so verwendete ich für rothes Licht eine rothe Glasplatte, für blaues und violettes eine zehnpcentige ammoniakalische Kupfervitriollösung in 3·5 *cm* dicker Schichte, und schließlich eine trockene oder feuchte, 40 *cm* lange, in einem durch planparallele Glasplatten verschlossenen Durchstrahlungscylinder befindliche Chlorschichte. Die Ausdehnung des Spectrums des durch diese Filter filtrierten Lichtes wurde mit dem Spectroskope ermittelt und ergab sich, nach der Bunsen'schen Scala gemessen, wobei die *D*-Linie auf 50 eingestellt war, wie folgt: Die rothe Glasplatte lässt das Licht zwischen dem 33. und 48., die ammoniakalische Kupfersulfatlösung jenes zwischen dem 119. und 141. und die Chlorschichte jenes zwischen dem rothen Ende des Spectrums und dem 120. Theilstriche der angegebenen Scala hindurch.

¹ Monatshefte für Chemie, XXI, 184 ff.

Bei den wie früher ausgeführten Versuchen unterließ ich das Evacuieren der U-Röhren vor jedem Versuche deshalb, weil die Erfahrung lehrte, dass die Chloraufnahme seitens des Silbers sich gleich bleibt, ob dieselben vorher ausgepumpt wurden oder nicht. Die Lichtquelle, die mir hiebei diente, war fast ausschließlich der Auerbrenner. Die in der I. Mittheilung erwähnte Bogenlampe verwandte ich daneben, als die Wirkung verschieden starken Lichtes nach dem Filtrieren durch die beiden Lichtfilter — roth und violett — untersucht wurde.

1. Versuche mit rothem und violettem Lichte.

Die diesbezüglichen Untersuchungen, bei welchen hauptsächlich strömendes Chlor¹ zur Einwirkung kam, lehrten, dass bei Anwendung von rothem Lichte (Versuchsreihe I) von einer Begünstigung der Chloraufnahme durchs Silber, wie es zu erwarten war, absolut nicht gesprochen werden kann, dass es vielmehr den Anschein hat, als ob der früher in der I. Abhandlung des näheren besprochene Reductionsprocess, der neben der Chloraddition im Lichte stets einhergeht, gegenüber der Chloraufnahme überwiegen und diese dadurch vermindern würde. Am besten ersieht man dies aus folgenden Werten für die Zunahmen der Silberspiralen.

Versuchsreihe I. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im rothen Lichte				Im Dunkeln			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Nach der 1. Stunde..	0·09	0·05	0·13	0·13	0·07	0·09	0·12	0·15
Nach der 2. Stunde..	0·13	0·05	0·15	0·19	0·12	0·16	0·20	0·31
Nach der 3. Stunde..	0·16	0·08	0·15	0·22	0·17	0·16	0·20	0·36

Im Gegensatze hiezu konnte bei blauem und violettem Lichte (Versuchsreihe II) eine Steigerung des Additionsvorganges zahlenmäßig nachgewiesen werden, obwohl man annehmen muss, dass auch die zersetzende Wirkung dieses

¹ Auf die Gleichmäßigkeit des Chlorstromes in der belichteten und verdunkelten U-Röhre wurde wieder peinlich geachtet.

Lichtes im Vergleiche zu dem mit größerer Wellenlänge bedeutender ist.

Versuchsreihe II. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im violetten Lichte				Im Dunkeln			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Nach der 1. Stunde.	0·11	0·09	0·38	0·35	0·02	0·04	0·22	0·26
Nach der 2. Stunde.	0·17	0·13	0·49	0·38	0·10	0·07	0·28	0·27
Nach der 3. Stunde.	0·24	0·15	0·56	—	0·10	0·07	0·33	—

Aus den angeführten Daten ist die Tendenz der größeren Chloraufnahme im violetten Lichte leicht zu ersehen, wenn auch die absoluten Werte, sowohl bei den belichteten, als auch bei den verdunkelten Silberspiralen untereinander nicht gut stimmen, was seinen Grund, meiner Meinung nach, nur darin haben kann, dass einmal schon gebrauchte und dann wieder gereinigte, das anderemal aber ganz frische Silbernetzrollen zum Versuche dienten. Wo in der Folge eine solche Inconstanz der Werte auftritt, dürfte sie nur auf diesen Umstand zurückzuführen sein.

Die Zahlen dieser zwei Versuchsreihen lassen außerdem noch den Unterschied zwischen der Chloreinwirkung aufs Silber im rothen und violetten Lichte, respective in der Dunkelheit indirect ganz deutlich erkennen. Um ihn aber auch directe nachweisen zu können, ließ ich bei der folgenden Versuchsreihe III das Chlor gleichzeitig in den beiden Lichtsorten auf die Spiralenpaare wirken.

Versuchsreihe III. Lichtquelle beiderseits Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im violetten Lichte			Im rothen Lichte		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Nach der 1. Stunde	0·37	0·22	0·41	0·38	0·14	0·34
Nach der 2. Stunde	0·50	0·36	0·53	0·48	0·24	0·40
Nach der 3. Stunde	0·65	—	—	0·55	—	—

Die Werte für die Zunahmen im violetten Lichte sind auch hier merklich größer wie für diejenigen im rothen. Sie blieben

sogar größer, als ich durchs rothe Lichtfilter zu dem einen Spiralenpaare die Strahlen meiner, im Vergleiche zum Auerbrenner, soviel intensiveren 7-Ampèrelampe gehen ließ (Versuchsreihe IV), während das andere, wie vorher, von dem durch die Kupfervitriollösung filtrierte Auerlicht getroffen wurde. Ob das Chlor an den Silbernetzen vorbeiströmte oder, wie beim Versuche IV *b*, unter geringem Überdrucke in Ruhe auf dieselben einwirkte, hatte auf das relative Ergebnis keinen Einfluss. Die absoluten Werte der Chloraufnahme scheinen aber im letzteren Falle durch diese geänderte Versuchsbedingung gesteigerte zu sein.

Versuchsreihe IV.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im violetten Lichte (Lichtquelle Auerbrenner)		Im rothen Lichte (Lichtquelle Bogenlampe)	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Nach der 1. Stunde..	0·27	0·55	0·20	0·26
Nach der 2. Stunde..	0·34	0·65	0·23	0·30
Nach der 3. Stunde..	0·35	—	0·32	—
Nach der 4. Stunde..	0·36	—	0·33	—

Aus den Resultaten dieser vier Versuchsreihen geht hervor, dass, mit den herrschenden Ansichten übereinstimmend, tatsächlich auch hier bei der Reaction zwischen Chlor und Silber das violette Licht die Rolle des »chemisch wirksameren« spielt, während über die synthetisierende Wirkung der rothen Strahlen, wie schon erwähnt, ein negatives Urtheil gefällt werden muss, insoweit eben, bei dem Umstande, dass auf der Wage bloß die Differenz zwischen der additiven und zersetzenden Wirkung des Lichtes bestimmt wird, ein solches Urtheil überhaupt gefällt werden kann.

2. Versuche mit Licht, durch Chlor filtriert.

Der Apparat, der mir bei diesen Versuchen diente, war, wie schon erwähnt, ein 40 *cm* langer, durch planparallele Platten luftdicht verschlossener Glaszylinder mit einem Durchmesser von ungefähr 10 *cm*. Das aus Mangansuperoxyd und Salzsäure erzeugte, durch H_2SO_4 gewaschene und dann in

einer Waschflasche mit destilliertem Wasser befeuchtete Chlor strömte während des Versuches continuierlich durch diesen Durchstrahlungscylinder, in welchem außerdem zwei Glasc Schiffchen mit destilliertem Wasser den Gasstrom feucht erhielten. Wegen Raummangels konnte der Chlorentwicklungsapparat, der das Gas für den Cylinder lieferte, nicht auf demselben Platze aufgestellt, sondern es musste das Chlor mittels eines Bleirohres aus einem Nebenzimmer hergeleitet werden. Auf die Dichtigkeit dieser Chlorleitung, sowie auf die Gleichmäßigkeit des Chlorstromes im Durchstrahlungscylinder und auf das vollständige Verdrängen der Luft aus demselben vor jedem Versuche, wurde die größte Sorgfalt verwendet. Gieng nun Auerlicht durch diesen feuchten Chlorstrom und wirkte auf das im elektrolytischen Chlor befindliche Spiralenpaar ein (Versuchsreihe V), so beobachtete ich, analog den beim rothen Lichte gemachten Erfahrungen, nicht nur keine gesteigerte Zunahme, sondern vielmehr, namentlich nach der zweiten Stunde der Einwirkung, eine geringere Chloraufnahme wie im Dunkeln.

Versuchsreihe V. Lichtquelle Auerbrenner. Filter feuchtes Chlor.
Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im grünen Lichte					Im Dunkeln				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Nach der 1. Stunde	0·07	0·09	0·28	0·20	0·20	0·07	0·08	0·23	0·32	0·18
Nach der 2. Stunde	0·15	0·17	0·34	0·29	0·20	0·25	0·22	0·34	0·37	0·26
Nach der 3. Stunde	—	0·21	0·35	—	—	—	0·27	0·36	—	—

Dass hiebei nicht vielleicht der zwischen die Silbernetzrollen und die Lichtquelle eingeschaltete Cylinder die Verminderung der Zunahmen im Lichte verursacht, beweist die Versuchsreihe VI, bei der der Durchstrahlungscylinder statt mit feuchtem Chlor mit feuchter Luft gefüllt wurde, alle anderen Versuchsbedingungen aber dieselben blieben.

Versuchsreihe VI. Lichtquelle Auerbrenner.
Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde.....	0·17	0·14
Nach der 2. Stunde.....	0·26	0·20

Diese merkwürdige Thatsache, dass nämlich die Silberspiralen in diesem Lichte weniger Chlor addieren wie im Dunkeln, könnte man auf zweierlei Art erklären. Entweder ist die photochemische Wirksamkeit der gelben und grünen Strahlen nicht so groß, dass der simultan mit der Chloraufnahme verlaufende Reductionsvorgang nicht entsprechend überwiegen würde, oder muss angenommen werden, dass das Licht, wenn es eine so verhältnismäßig große Schicht von Chlor schon passiert, und da dieses feucht ist, auch activiert hat, nicht mehr die Fähigkeit besitzt, Chlor zu aktivieren und dadurch die Chloraufnahme zu begünstigen. Für die letztere Erklärung, die sich später als die zutreffende erwies, sprechen auch die Arbeiten von Bunsen und Roscoë¹ über die Extinction des Lichtes beim Durchgange durch feuchtes Chlor. Diese Verhältnisse sollen später noch Erwähnung finden.

Unter solchen Umständen erschien es von großer Wichtigkeit, das Verhalten des trockenen Chlors als Lichtfilter kennen zu lernen. Deshalb füllte ich nun den Durchstrahlungscylinder, der gut ausgetrocknet worden war, mit Chlor, das durch zwei Waschflaschen mit concentrirter Schwefelsäure, dann durch einen großen Trockenthurm, gefüllt mit Porzellanscherben, strömte, die ich vor jedem Versuche mit frischer, concentrirter Schwefelsäure befeuchtete. Zuletzt wurde die Feuchtigkeit noch im Cylinder selbst durch concentrirte Schwefelsäure, in den beiden Glasschiffchen, entfernt. Auf diese Art glaubte ich die Trocknung des Gasstromes möglichst vollkommen bewirkt zu haben. Mit dem beschriebenen Lichtfilter führte ich die Versuchsreihe VII aus, bei der die übrigen Versuchsbedingungen nicht geändert wurden.

Versuchsreihe VII. Lichtquelle Auerbrenner. Filter trockenes Chlor.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im grünen Lichte			Im Dunkeln		
	a	b	c	a	b	c
Nach der 1. Stunde.....	0·37	0·25	0·17	0·17	0·12	0·22
Nach der 2. Stunde.....	0·43	0·33	0·27	0·27	0·18	0·25

¹ Pogg. Ann., 101, 254, 1857.

Wie ersichtlich, sind thatsächlich die Zunahmen der Silberspiralen in diesem Lichte viel größer als im Dunkeln und somit auch größer als diejenigen im Lichte der Versuchsreihe V, wo feuchtes Chlor als Lichtfilter diente. Den vermuthlich bestehenden Unterschied zwischen den Wirkungsweisen des durch trockenes und des durch feuchtes Chlor filtrierten Auerlichtes hoffte ich auch durch die Bestimmung der Abnahme der in den beiden Lichtarten chlorierten Silbernetzrollen nachweisen zu können. Wie aber die folgende VIII. Versuchsreihe zeigt, sind die Differenzen bei den Gewichtsverlusten so gering, dass die Annahme, es sei einerlei, in welcher Lichtart vorher chloriert wurde, berechtigt zu sein scheint. Die Abnahme der im Dunkeln chlorierten Silberspiralen ist aber bei nachheriger Belichtung im Kohlensäurestrome jedenfalls größer als der im Lichte chlorierten Silbernetzrollen. Diese Beobachtung stimmt mit der Annahme, dass während des Chlorierens im Lichte auch schon eine Zersetzung stattfindet, überein.

Versuchsreihe VIII. Lichtquelle Auerbrenner.

Abnahmen im grünen Lichte in Procenten der

im grünen Lichte (Filter feuchtes Cl)		im Dunkeln					im grünen Lichte (Filter trockenes Cl)			
chlorierten Spiralenpaare										
	<i>a</i> ¹	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Nach der 1. Stunde	0·00	0·06	0·03	0·07	0·00	0·04	0·08	0·02	0·03	0·03
Nach der 2. Stunde	0·00	0·06	0·05	0·09	0·03	0·05	0·08	0·04	0·05	0·03

Besteht dieser eben besprochene Unterschied nun wirklich, so muss jedenfalls ein Feuchtigkeitsgrad des Chlorfilters zu finden sein, bei dessen Herabminderung oder Vergrößerung die Zunahmen in dem einen oder anderen Sinne ausfallen. Um diesen Feuchtigkeitsgrad zu eruieren oder wenigstens in die Nähe desselben zu gelangen, stellte ich mir zunächst eine Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1·780 her und füllte damit sowohl die Schiffchen im Durchstrahlungscylinder, als

¹ Die in dieser Versuchsreihe paarweise mit demselben Buchstaben bezeichneten Spiralenpaare dienten früher zu je einem und demselben Versuche und wurden dabei gleichzeitig im Dunkeln, respective im Lichte chloriert.

auch die beiden Waschflaschen und den Trockenthurm. Infolge dessen wurde der Feuchtigkeitsgehalt des Chlorgases um ein Beträchtliches herabgesetzt, da das in dieser Säure enthaltene Wasser bei 16° C. die Tension 0·135 hat, die dem 100. Theile der Tension des Wasserdampfes bei 16° C. (der Temperatur meines Arbeitsraumes) = 13·510 entspricht. Ganz genau konnte dieser Wärmezustand aber nicht eingehalten werden, da die Lichtquelle in unmittelbarer Nähe des Cylinders die Temperatur des Gasstromes in diesen zwischen $16\cdot5^{\circ}$ und 18° C. schwanken ließ. Die Versuchsreihe IX, bei der Auerlicht durch Chlor dieses Feuchtigkeitsgrades filtriert wurde, ergab folgende Resultate:

Versuchsreihe IX. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im grünen Lichte					Im Dunkeln				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Nach der 1. Stunde	0·10	0·13	0·20	0·10	0·18	0·17	0·13	0·18	0·14	0·25
Nach der 2. Stunde	0·20	0·22	0·40	0·16	0·24	0·27	0·22	0·25	0·22	0·34

Die Zunahmen *a* und *b* für grünes Licht stimmen hier mit den für Licht in Versuchsreihe V gefundenen überein, während bei Versuch *c* das Resultat so ausfiel, als ob das Licht durch trockenes Chlor gegangen wäre (vergl. Versuchsreihe VII). Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Schwefelsäure in den Schiffchen nach diesem Versuche, nachdem sie also im ganzen sechs Stunden lang Wasser an den Chlorstrom abgegeben hatte, zeigte denn auch, dass das specifische Gewicht von 1·780 vor Beginn der Versuche auf 1·818, mit ihm der Procentgehalt von H_2SO_4 von 84·50% auf 90·05% gestiegen und daher die Wasserdampftension gesunken war. Bei den Versuchen *d* und *e* wurden die Schiffchen mit der Schwefelsäure weggelassen und nur die Waschflaschen und der Trockenthurm mit Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1·780 frisch beschickt, wonach die Zunahmen im Lichte wieder kleiner wie im Dunkeln, d. h. mit den Werten der Versuchsreihe V übereinstimmend wurden.

Darnach könnte man annehmen, der hundertste Theil der Menge Wasser, die bei 16° C. verdampft, dem Chlor beigemischt, genüge, unter den angegebenen Bedingungen, dem

Lichte eine Arbeit aufzuerlegen, so dass es dann keine ähnliche mehr leisten kann. Diese Arbeit hört aber nie auf, sobald strömendes feuchtes Chlor als Filter benützt wird. Anders lägen die Verhältnisse, wenn nur ein gewisses Quantum von Chlor zu aktivieren, also von Arbeit zu leisten wäre, was den Fall des im Durchstrahlungscylinder ruhenden feuchten Chlors repräsentieren würde.

Nachdem ich den Cylinder mit Chlor und Wasserdampf der Tension 0·135 gefüllt, in ruhendem Zustande, durch Hähne abgesperrt, das Gas zuerst 16 Stunden (Versuchsreihe X *a*) und dann noch eine ganze Nacht (Versuchsreihe X *b*) ununterbrochen mit Auerlicht beleuchtet hatte und darauf die Zunahmen (auch bei ruhendem Gas) bestimmte, erhielt ich im grünen Lichte größere Zunahmen als im Dunkeln.

Versuchsreihe X. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im grünen Lichte		Im Dunkeln	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Nach der 1. Stunde.....	0·21	0·19	0·19	0·15
Nach der 2. Stunde.....	0·34	0·31	0·25	0·19

Daraus geht hervor, dass das Chlor im feuchten Zustande durch anhaltende Belichtung so verändert zu werden scheint, dass es dann, gewissermaßen »ermüdet«, die Fähigkeit verliert, die activierende Kraft des Lichtes zu schwächen.

Nach allen diesen Erfahrungen stellte sich das Bedürfnis ein, die Wirkung des Lichtes auf die Silberspiralen bei Anwendung von trockenem Chlor als Lichtfilter zu wiederholen, und so weiteres Versuchsmaterial zu sammeln. Bei diesen Controlversuchen (Versuchsreihe XI) wichen die Resultate merkwürdigerweise von den früheren, unter den gleichen Umständen gefundenen, insoferne ab, als sich diesmal im Dunkeln nicht mehr die kleineren, sondern im Gegentheile die größeren Zunahmeneinstellten, ob ich nun die Trockenschiffchen im Durchstrahlungscylinder mit concentrirter Schwefelsäure (Versuch *a* bis *c*) oder mit Phosphorpentoxyd (Versuch *d* bis *g*) gefüllt

hatte, ob das Chlor während des Versuches mit dem Phosphor-
pentoxyd in Berührung kam (Versuch *d, f* und *g*), oder schon
vorher längere Zeit in Ruhe damit getrocknet wurde (Versuch *e*),
und ob schließlich schon gebrauchte und wieder gereinigte
(Versuch *a* bis *e, g*) oder ganz frische Spiralenpaare (Versuch *f*)
zur Verwendung kamen. Erst als ich dieses, auf die best-
möglichste Art getrocknete Chlor unausgesetzt 24, 36 und 48
Stunden belichtet hatte und dann als Lichtfilter benützte (Ver-
suchsreihe XII, *a, b, c*), traten im Lichte die gesteigerten
Zunahmen wieder auf.

Versuchsreihe XI. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im grünen Lichte (Filter trockenes Cl)						
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
Nach der 1. Stunde.....	0·11	0·17	0·11	0·16	0·13	0·17	0·16
Nach der 2. Stunde.....	0·11	0·25	0·11	0·17	0·17	0·24	0·16

	Im Dunkeln						
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
Nach der 1. Stunde.....	0·16	0·22	0·13	0·16	0·13	0·22	0·20
Nach der 2. Stunde.....	0·28	0·36	0·21	0·19	0·20	0·29	0·23

Versuchsreihe XII. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im grünen Lichte			Im Dunkeln		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Nach der 1. Stunde.....	0·16	0·24	0·16	0·17	0·18	0·13
Nach der 2. Stunde.....	0·21	0·31	0·21	0·22	0·24	0·19

Da es mir bei allen diesen Versuchen aber hauptsächlich
darauf ankam, den Unterschied in der Wirkung des trockenen
und feuchten Chlorgases als Lichtfilter nachzuweisen, stellte
ich bei der nun folgenden XIII. Versuchsreihe vor jedes Spiralen-
paar je einen Durchstrahlungscylinder, die in ihren Dimensionen
genau übereinstimmten, und je einen Auerbrenner als Licht-
quelle. Den wie früher getrockneten Chlorstrom theilte ich in
zwei Theile, die durch einen Hahn voneinander getrennt werden
konnten, und von denen der eine ein U-Rohr mit Porzellan-
schrot und Schwefelsäure passierte und in dem einen Cylinder

mit dem in den Schiffchen befindlichen Phosphorpentoxyd in Berührung kam, während der andere durch einen Thurm mit befeuchteten Porzellanscherben streichen musste, um dann im zweiten Durchstrahlungscylinder durch das Wasser in den Schiffchen noch befeuchtet zu werden. Die beiden Stromtheile traten dann in einer gemeinschaftlichen Woulff'schen Flasche unter concentrirter Schwefelsäure aus. Die beiderseitige Stromgeschwindigkeit wurde hier durch Verschieben der Ableitungsröhren reguliert und gleich gehalten.

Versuchsreihe XIII. Lichtquelle beiderseits Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare im grünen Lichte in Procenten bei

	feuchtem Cl-Filter					trockenem Cl-Filter				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Nach der 1. Stunde	0·12	0·11	0·07	0·17	—	0·14	0·15	0·10	0·18	—
Nach der 2. Stunde	0·22	0·14	0·16	0·17	0·13	0·21	0·23	0·16	0·22	0·22

Aus den angeführten Zahlen geht ein Unterschied in den Wirkungen der zwei verschiedenen Lichtsorten insoferne hervor, als die Zunahmen der Spiralenpaare bei dem durch trockenes Chlor filtrierten Lichte größer und constanter waren, während sie bei dem durch feuchtes Chlor filtrierten kleiner ausfielen und mehr oder weniger variierten, mag nun das Gas während des Versuches durch den Cylinder geströmt sein oder sich darin in Ruhe befunden haben (Versuch *d*). Diese Verschiedenheit ist umso auffallender, als bei der optischen Untersuchung des Lichtes, das durch trockenes oder feuchtes Chlor gegangen war, die beiden Spectra vollkommen übereinstimmend gefunden wurden.

Um diesen Unterschied eventuell noch deutlicher zu sehen, mischte ich dem feuchten Chlorstrom, bevor er in den Durchstrahlungscylinder gelangte, kleine Mengen von Wasserstoff bei. Infolge der Überlegung, dass das Licht vielleicht eine größere Arbeit zu leisten hätte, wenn es die Wasserstoffmoleküle in Wasserstoffatome, als wie wenn es den Wasserdampf in Wasserstoff- und Hydroxylgruppen zerlegt, um Salzsäure zu bilden, war die Anstellung dieser Versuche (Versuchsreihe XIV) gerechtfertigt. Der Apparat erfuhr dabei bloß

die Abänderung, dass der zum Cylinder mit feuchtem Chlor gehende Stromtheil in einer durch Überkleben mit Zinnfolie vor Licht geschützten Woulff'schen Flasche mit Wasserstoff gemischt wurde, den ich in einem Bunsen'schen Entwicklungsapparate durch einen Strom, der in der Minute 0.1 cm^3 Wasserstoff lieferte, erzeugte. Nachdem das Gemisch von Chlor und Wasserstoff den Durchstrahlungscylinder passiert hatte, gelangte es in den von Prof. Emich beschriebenen »Apparat zur Messung der Geschwindigkeit von Gasströmen«,¹ so dass ich bei jedem Versuche das Verhältnis von Wasserstoff zu Chlor und die Änderung desselben während eines Versuches kannte. Im Maximum mischte ich 1.0% , im Minimum 0.3% Wasserstoff dem Chlore bei.

Versuchsreihe XIV. Lichtquelle beiderseits Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare im grünen Lichte in Procenten bei

	feuchtem (Cl+H) Filter					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
Nach der 1. Stunde.....	0·14	0·09	0·10	0·13	0·14	0·13
Nach der 2. Stunde.....	0·28	0·12	0·17	—	—	—

	trockenem Cl-Filter					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
Nach der 1. Stunde.....	0·26	0·24	0·23	0·20	0·18	0·17
Nach der 2. Stunde.....	0·35	0·29	0·32	—	—	—

Gehalt des Cl-Stromes an H während der einzelnen Versuche in Procenten.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
1. Stunde 0.33–1.00	0.32–0.35	0.60–0.60	0.38–0.40	0.33–0.50	0.66–1.00	
2. Stunde 0.50–1.00	0.40–0.60	0.57–0.70	—	—	—	

Bei Versuch *d–f* ließ ich das filtrierte Licht nur eine Stunde einwirken, da ja durchwegs schon nach dieser ersten Stunde die Differenzen in der Zunahme deutlich zu sehen waren.

Durch alle diese Untersuchungen glaube ich eine genügend große Summe von Material gesammelt zu haben, auf Grund

¹ Monatshefte für Chemie, XIX (1898), 307.

dessen man mit einem sehr hohen Grade von Wahrscheinlichkeit einen Unterschied in den Wirkungen des feuchten und trockenen Chlorstromes als Lichtfilter behaupten kann.

Schließlich stellte ich noch eine Versuchsreihe (XV) an, bei der das Auerlicht durch die Durchstrahlungscylinder mit trockener, respective feuchter Luft in Ruhe hindurch die Spiralenpaare traf. Dadurch konnte das Fehlen jedweden Einflusses der Glaswände sowohl, wie auch der Feuchtigkeit auf die Zunahmen der Silbernnetzrollen im weißen Lichte festgestellt werden.

Versuchsreihe XV. Lichtquelle beiderseits Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten bei

	feuchtem Luftfilter	trockenem Luftfilter
Nach der 1. Stunde	0·16	0·18
Nach der 2. Stunde	0·22	0·22

3. Versuche mit Röntgenstrahlen.

Behufs Ausführung dieser Versuche wurden die Holzkästchen, in denen sich die U-Röhren mit den Silberspiralen befinden, einerseits mit Aluminium-, anderseits mit Bleiblech überzogen und mit der Erde leitend verbunden. Die Röntgenstrahlen erzeugte ich in einer Röhre von Ernecke durch ein Inductorium von 25 *cm* Schlagweite, mit Wehnelt-Unterbrecher. Gegen ein Dutzend Versuche, während welcher die Durchstrahlung des Aluminiumblechkästchens mit dem Bariumplatincyanürschirm stets geprüft wurde, ergaben Resultate, die absolut keine Constanz aufwiesen. Daher muss angenommen werden, dass die Röntgenstrahlen auf die Reaction zwischen Chlor und Silber keinen nachweisbaren Einfluss ausüben.

Das Ergebnis der vorstehenden Untersuchungen lässt sich, wie folgt, kurz zusammenfassen:

1. Rothcs Licht übt keinen fördernden Einfluss auf das Entstehen von Chlorsilber aus, während blaues und violettes

die Bildung desselben begünstigt, obwohl hiebei auch der Reductionsprocess ein gesteigerter ist.

2. Licht, durch eine genügend dicke Chlorschicht filtriert, verhält sich im allgemeinen wie rothes.

3. Zwischen den Wirkungen von Licht, das einerseits durch trockenes, anderseits durch feuchtes Chlor filtriert wird, besteht aber ein wesentlicher Unterschied insoferne, als das erstere die activierende Kraft des weißen Lichtes nicht oder nur wenig, das letztere hingegen in bedeutender Weise schwächt.

4. Dieser Unterschied kann durch Beimengen kleiner Quantitäten von Wasserstoff zum feuchten Chlor noch vergrößert werden.

5. Röntgenstrahlen verhalten sich gegenüber Chlor und Silber so gut wie indifferent.

Ähnliche Versuche mit Brom und Silber sind im Zuge.

Über die Condensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd

von

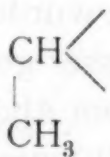
F. X. Schmalzhofer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1900.)

Condensation von Acetaldehyd und Propionaldehyd.

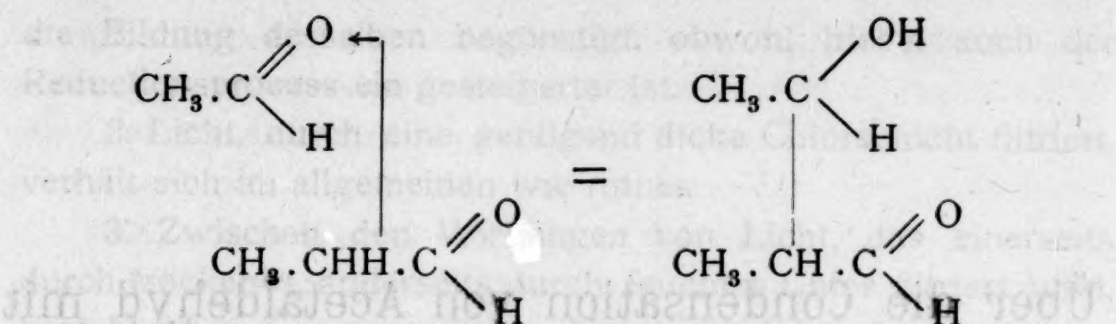
Im Jahre 1886 veröffentlichten Lieben und Zeisel¹ eine Abhandlung über ein Condensationsproduct aus Acetaldehyd mit Propionaldehyd unter Einwirkung von Natriumacetat. Die Verfasser stellen fest, dass auf diesem Wege ein ungesättigter Aldehyd »Tiglinaldehyd« entsteht, und zwar in der Weise, dass der Wasserstoff, der mit CO unmittelbar verbundenen CH₂-Gruppe des Propionaldehydes mit dem Sauerstoffe des Acetaldehydes sich als Wasser abspaltet und durch die Gruppe



»Äthyliden« ersetzt wird.

Über Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben war mir die Aufgabe gestellt, eine Aldolcondensation zu versuchen, die voraussetzlich so verlaufen würde, dass die doppelte Sauerstoffbindung in der Aldehydgruppe des Acetaldehydes aufgehoben wird, somit eine Anlagerung von Elementen des anderen Aldehydes ermöglicht wird.

¹ Monatshefte für Chemie, 1886.



War die Condensation in dieser Weise vor sich gegangen, dann musste das Aldol durch Abgabe eines Moleküles Wasser Tiglinaldehyd geben und wäre dessen Bildung als Beweis für den Verlauf der Reaction aufzufassen.

Den gesuchten Körper, das »gemischte Aldol«, erhielt Ernst Charon¹ auch durch Condensation der beiden genannten Aldehyde unter Einwirkung von Natriumacetat, gibt jedoch von demselben nur an, dass er sich dem Wasserdampfe gegenüber als nicht beständig erwies und Tiglinaldehyd gegeben habe, ohne nähere Eigenschaften des Körpers zu besprechen.

Das Aldol.

Der erste Condensationsversuch wurde mit einer 20procentigen Lösung von Kaliumcarbonat gemacht, welche zu dem molecularen Aldehydgemenge gegeben wurde. In sehr kurzer Zeit trat heftige Erwärmung ein und im Verlaufe einiger Stunden war eine deutliche Volumscontraction zu bemerken. Es war eine dickflüssige, ölige Schichte entstanden, die gelbe Färbung angenommen hatte. Dieselbe wurde von der wässerigen Schichte mit Äther getrennt, mit Wasser gewaschen, hierauf mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde die Substanz im Vacuum bei 20 mm destilliert. Etwa der vierte Theil der ganzen Menge gieng bei 90 bis 95° über, während der übrige Theil einen Siedepunkt von über 115° hatte und sehr zähflüssig geworden war. Die erste Fraction wurde der Elementaranalyse unterzogen und ergab das Resultat:

0·1995 g Substanz gaben 0·4270 g Kohlensäure und 0·1750 g Wasser.

¹ Ann. d. chimie et physique, 1899, December.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_5H_{10}O_2$
C.....	58·39	58·82
H.....	9·72	9·80

Aus der überwiegenden Menge an hochsiedenden Substanzen auf eine zu heftige Einwirkung des Condensationsmittels schließend, machte ich einen weiteren Versuch mit einer concentrirten Lösung von Kaliumbicarbonat.

Die molecularen Mengen der Aldehyde wurden mit Kaliumbicarbonatlösung zusammengebracht und in einem zugeschmolzenen Gefäße — um die Verluste an Ausbeute durch Entweichen von Acetaldehyd möglichst zu verringern — durch sechs Tage hindurch geschüttelt. Die ölige Schicht war alsdann sehr dickflüssig geworden und wurde mit Äther extrahiert. Nach sorgfältiger Trocknung der ätherischen Lösung wurde der Äther abgedunstet und die Substanz im Vacuum destilliert. Nach einem ganz geringen Vorlauf, der Propionaldehyd enthielt, gieng der größte Theil, 80%, als wasserhelle, dickölige Flüssigkeit bei 92° und 20mm Druck constant über. Eine ganz geringe Menge zeigte einen Siedepunkt von 100 bis 105° C. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0·2415 g Substanz gaben 0·5185 g Kohlensäure und 0·2085 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O_2$
C.....	58·55	58·82
H.....	9·60	9·80

Die Ausbeute von ganz reinem Aldol war nach mehrfacher Destillation bei diesem Versuche etwa 57 bis 60% der theoretischen Menge.

Da sich bei der Condensation auch die einfachen Aldole der Componenten gebildet haben dürften, findet die Abweichung von der theoretischen Ausbeute einen Erklärungsgrund.

die Bildung desselben begünstigt, obwohl hiebei auch der Reductionsprocess ein gesteigerter ist.

2. Licht, durch eine genügend dicke Chlorschicht filtriert, verhält sich im allgemeinen wie rothes.

3. Zwischen den Wirkungen von Licht, das einerseits durch trockenes, anderseits durch feuchtes Chlor filtriert wird, besteht aber ein wesentlicher Unterschied insoferne, als das erstere die activierende Kraft des weißen Lichtes nicht oder nur wenig, das letztere hingegen in bedeutender Weise schwächt.

4. Dieser Unterschied kann durch Beimengen kleiner Quantitäten von Wasserstoff zum feuchten Chlor noch vergrößert werden.

5. Röntgenstrahlen verhalten sich gegenüber Chlor und Silber so gut wie indifferent.

Ähnliche Versuche mit Brom und Silber sind im Zuge.

Über die Condensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd

von

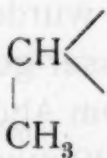
F. X. Schmalzhofer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1900.)

Condensation von Acetaldehyd und Propionaldehyd.

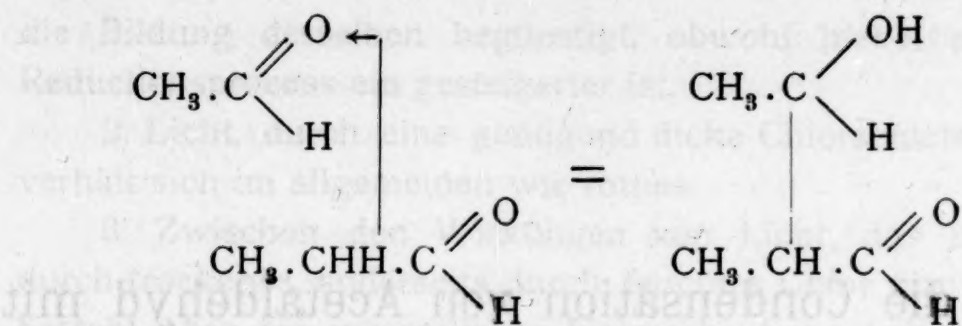
Im Jahre 1886 veröffentlichten Lieben und Zeisel¹ eine Abhandlung über ein Condensationsproduct aus Acetaldehyd mit Propionaldehyd unter Einwirkung von Natriumacetat. Die Verfasser stellen fest, dass auf diesem Wege ein ungesättigter Aldehyd »Tiglinaldehyd« entsteht, und zwar in der Weise, dass der Wasserstoff, der mit CO unmittelbar verbundenen CH₂-Gruppe des Propionaldehydes mit dem Sauerstoffe des Acetaldehydes sich als Wasser abspaltet und durch die Gruppe



»Äthyliden« ersetzt wird.

Über Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben war mir die Aufgabe gestellt, eine Aldolcondensation zu versuchen, die voraussetzlich so verlaufen würde, dass die doppelte Sauerstoffbindung in der Aldehydgruppe des Acetaldehydes aufgehoben wird, somit eine Anlagerung von Elementen des anderen Aldehydes ermöglicht wird.

¹ Monatshefte für Chemie, 1886.



War die Condensation in dieser Weise vor sich gegangen, dann musste das Aldol durch Abgabe eines Moleküles Wasser Tiglinaldehyd geben und wäre dessen Bildung als Beweis für den Verlauf der Reaction aufzufassen.

Den gesuchten Körper, das »gemischte Aldol«, erhielt Ernst Charon¹ auch durch Condensation der beiden genannten Aldehyde unter Einwirkung von Natriumacetat, gibt jedoch von demselben nur an, dass er sich dem Wasserdampfe gegenüber als nicht beständig erwies und Tiglinaldehyd gegeben habe, ohne nähere Eigenschaften des Körpers zu besprechen.

Das Aldol.

Der erste Condensationsversuch wurde mit einer 20procentigen Lösung von Kaliumcarbonat gemacht, welche zu dem molecularen Aldehydgemenge gegeben wurde. In sehr kurzer Zeit trat heftige Erwärmung ein und im Verlaufe einiger Stunden war eine deutliche Volumscontraction zu bemerken. Es war eine dickflüssige, ölige Schichte entstanden, die gelbe Färbung angenommen hatte. Dieselbe wurde von der wässerigen Schichte mit Äther getrennt, mit Wasser gewaschen, hierauf mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde die Substanz im Vacuum bei 20 *mm* destilliert. Etwa der vierte Theil der ganzen Menge gieng bei 90 bis 95° über, während der übrige Theil einen Siedepunkt von über 115° hatte und sehr zähflüssig geworden war. Die erste Fraction wurde der Elementaranalyse unterzogen und ergab das Resultat:

0·1995 g Substanz gaben 0·4270 g Kohlensäure und 0·1750 g Wasser.

¹ Ann. d. chimie et physique, 1899, December.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_5H_{10}O_2$
C.....	58·39	58·82
H.....	9·72	9·80

Aus der überwiegenden Menge an hochsiedenden Substanzen auf eine zu heftige Einwirkung des Condensationsmittels schließend, machte ich einen weiteren Versuch mit einer concentrirten Lösung von Kaliumbicarbonat.

Die molecularen Mengen der Aldehyde wurden mit Kaliumbicarbonatlösung zusammengebracht und in einem zugeschmolzenen Gefäße — um die Verluste an Ausbeute durch Entweichen von Acetaldehyd möglichst zu verringern — durch sechs Tage hindurch geschüttelt. Die ölige Schicht war alsdann sehr dickflüssig geworden und wurde mit Äther extrahiert. Nach sorgfältiger Trocknung der ätherischen Lösung wurde der Äther abgedunstet und die Substanz im Vacuum destilliert. Nach einem ganz geringen Vorlauf, der Propionaldehyd enthielt, gieng der größte Theil, 80%, als wasserhelle, dickölige Flüssigkeit bei 92° und 20mm Druck constant über. Eine ganz geringe Menge zeigte einen Siedepunkt von 100 bis 105° C. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0·2415 g Substanz gaben 0·5185 g Kohlensäure und 0·2085 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O_2$
C.....	58·55	58·82
H.....	9·60	9·80

Die Ausbeute von ganz reinem Aldol war nach mehrfacher Destillation bei diesem Versuche etwa 57 bis 60% der theoretischen Menge.

Da sich bei der Condensation auch die einfachen Aldole der Componenten gebildet haben dürften, findet die Abweichung von der theoretischen Ausbeute einen Erklärungsgrund.

Die bei 92° siedende Substanz zeigt mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung den für die CHO-Gruppe charakteristischen Silberspiegel.

Seinen äußeren Eigenschaften nach ist dieses gemischte Aldol ganz ähnlich mit früher bekannten und liegt auch sein Siedepunkt zwischen denen seiner Componenten Acetaldol 75° bis 80°, Propionaldol 94°.¹

Das Aldol ist in der 30fachen Menge Wasser, in Alkohol und Äther leicht löslich. Die Ausführung einer Moleculargewichtsbestimmung des Aldoles übernahm in liebenswürdigster Weise Herr Dr. Leopold Kohn.² Er führte dieselbe nach der von ihm veröffentlichten neuen Methode durch und enthielt folgende Resultate:

a) Frisch im Vacuum destilliert³ und sofort verwendet (dünnflüssig);

Heizdampf Wasser; $t = 100^\circ$, Constante 875 mm Paraffinöl:

0.0103 g Substanz, 88 mm Paraffinöl, $m = 102$.

Heizdampf Xylol; $t = 140^\circ$, Constante 88 mm Hg:

0.0312 g Substanz, 27 mm Hg, $m = 102$.

b) Zähflüssig gewordenes Aldol;

Heizdampf Wasser; $t = 100^\circ$, Constante 875 mm Paraffinöl:

0.0188 g Substanz, 80 mm Paraffinöl, $m = 208$.

Heizdampf Toluol; $t = 110^\circ$, Constante 81.7 mm Hg:

I. Bei kurzem Erhitzen:

0.0320 g Substanz, 12.7 mm Hg, $m = 206.5$;

¹ Monatshefte für Chemie, 1898.

² Monatshefte für Chemie, 1899.

³ Monatshefte für Chemie, 1899, Moleculargröße der Aldole.

II. nach viertelstündiger Dauer:

0.0320 g Substanz, 25 mm Hg, $m = 105$.

Heizdampf Xylol; $t = 140^\circ$, Constante 88 mm Hg:

0.0293 g Substanz, 25 mm Hg, $m = 103$.

Vergleicht man diese Resultate mit dem der empirischen Aldolformel zukommenden Moleculargewichte 102, so ergibt sich, dass dieser Körper, wie andere Aldole, in zwei Formen auftritt, in dünnflüssiger Form monomolecular, in zähflüssiger Form dimolecular. Wie eingangs erwähnt, war es behufs Aufklärung des Condensationsvorganges nunmehr die nächste Aufgabe, zu sehen, ob dieses Aldol durch Wasserabspaltung Tiglinaldehyd liefert. Das Aldol wurde durch mehrere Stunden in Kohlensäureatmosphäre am Rückflusskühler heftig erhitzt. Schon nach einigen Stunden war deutliche Wasserabspaltung bemerkbar. Bei der hierauf vorgenommenen fractionierten Destillation war nur ein ganz geringer Vorlauf, der größte Theil der Flüssigkeit destillierte bei 116 bis 117° C.

Eine Spaltung in die beiden Componenten, Acetaldehyd und Propionaldehyd, fand beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke nicht statt.

Diese Fraction, 116 bis 117°, wurde durch wasserfreies Natriumsulfat getrocknet und nochmals destilliert. Die durchgeführten Analysen zeigen zwar untereinander ziemliche Übereinstimmung, weichen jedoch vom theoretischen Wert um etwa 1 bis 2% im Kohlenstoffe ab.

0.2065 g Substanz gaben 0.5260 g Kohlensäure und 0.1790 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_5H_8O
C	69.48	71.43
H	9.58	9.52

Nunmehr wurde die Substanz durch 48 Stunden über Natriumsulfat getrocknet, nochmals destilliert und sogleich der Analyse unterworfen.

0·2186 g Substanz gaben 0·5680 g Kohlensäure und 0·1820 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_5H_8O
C.....	70·8	71·43
H.....	9·23	9·52

Einen fernerer Anhaltspunkt zur Identificierung dieses Körpers bietet die quantitative Bromaddition; 1·5345 g Substanz nehmen bis zur dauernden Gelbfärbung 2·7324 g Brom auf. Für Tiglinaldehyd würde sich 2·9204 g Br berechnen.

Schließlich wurde der präsumptive Tiglinaldehyd noch der Oxydation unterworfen.¹ Zunächst verwendete ich das Verfahren, das Lieben und Zeisel gelegentlich der Oxydation des Methyl-Äthyl-Akroleins in Anwendung brachten. Die Substanz wurde in einer in spitzem Winkel gebogenen Glasröhre, die eine eingeschmolzene Capillare enthielt, durch mehrere Wochen einem langsamen Sauerstoffstrome ausgesetzt. Nachdem die Flüssigkeit saure Reaction gezeigt, wurde sie in heißem Wasser gelöst, wobei einige Tropfen von unverändertem Aldehyd bemerkbar waren. Die wässrige Lösung wurde mit Thierkohle gereinigt und mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdunsten des Äthers blieben einige Krystalle zurück, die einen Schmelzpunkt von 64° C. hatten, während der für Tiglinsäure mit 64·5° angegeben ist.

Bessere Ausbeute lieferte ein zweiter Oxydationsversuch mit Chromatmischung. 5 g Tiglinaldehyd wurden in einer gut schließenden Stöpselflasche zusammengebracht mit 6 g $K_2Cr_2O_7$, 8 g H_2SO_4 , 250 g H_2O und durch vier Wochen stehen gelassen. Als die Flüssigkeit eine gleichmäßig grüne Farbe angenommen hatte, wurde die entstandene Säure mit Äther ausgezogen und hierauf der Äther langsam abdunsten gelassen. Zurück blieb eine beträchtliche Menge von kleinen, prismatisch-täfeligen Krystallen, die denselben Schmelzpunkt, wie die oben angeführten, zeigten. Eine Elementaranalyse ergab die Zahlen:

¹ Monatshefte für Chemie, 1883.

0.2137 g Substanz gaben 0.4681 g Kohlensäure und 0.1523 g Wasser.

In 100 Theilen:

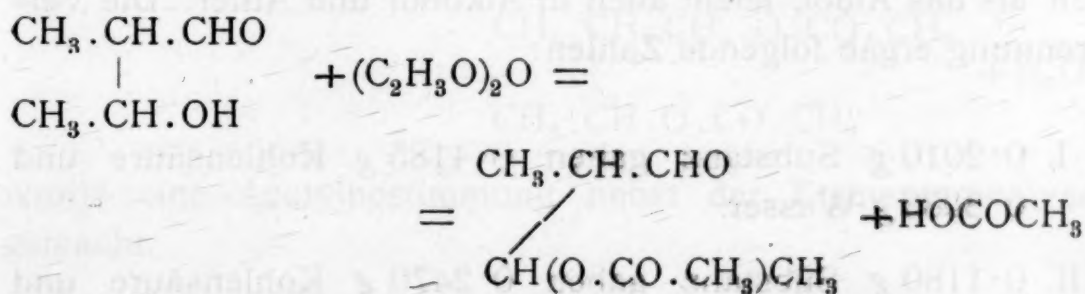
	Gefunden	Berechnet für $C_5H_8O_4$
C	59.74	60.00
H	7.92	8.00

Nach alledem ist wohl kein Zweifel, dass die durch Oxydation erhaltene Säure Tiglinsäure und das Ausgangsproduct Tiglinaldehyd war.

Acetylderivat vom Aldol.

10 g Aldol wurden mit der vierfachen Menge von reinem Essigsäureanhydrid¹ zusammengebracht, hierauf ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt. In kurzer Zeit war alles Aldol in Lösung gegangen und nun wurde der Kolben durch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade auf 40 bis 60° erhitzt. Hierauf wurde der ganze Gefäßinhalt im Vacuum destillirt, der Vorlauf enthielt unverbrauchtes Essigsäureanhydrid, der Haupttheil, etwa 8 g, gieng zwischen 105° und 110° über, zeigte etwas dicke Consistenz und hatte einen angenehmen esterartigen Geruch.

Um festzustellen, ob die Reaction im Sinne der Gleichung



erfolgt war, machte ich eine Acetylbestimmung nach Wenzel.² 0.2560 g Acetat wurde verwendet; im Auffangkolben befanden sich 60 cm³ zehntelnorm. KOH; verbraucht wurden: 23.4 cm³, somit ein Acetylgehalt in 100 Theilen 39.29, theoretisch auf C₇H₁₂O₃ gerechnet: 40.7%.

¹ Monatshefte für Chemie, 1898, S. 458, Zd. H. Skraup.

² Monatshefte für Chemie, 1897, S. 658.

Ferner wurde von diesem Acetyl-derivate eine Moleculargewichtsbestimmung nach V. Meyer gemacht. 0.1400 g Substanz. Das abgelesene Luftvolum betrug 32.6 cm^3 , bei einer Temperatur von 16° C . und 740 Barometerstand ergibt sich die Tension mit 12.298 gerechnet, ein Moleculargewicht 126.007, das auf $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ gerechnete wäre 144. Zwar nicht sehr genau, bietet dieser Wert doch genügenden Grund zur Annahme, dass ich es in diesem Falle mit einer monomolecularen Modification zu thun hatte.

Reduction.

Zu diesem Zwecke wandte ich Aluminiumamalgam an, das in die wässerig-alkoholische Lösung des Aldoles eingetragen wurde. Nachdem das Aluminium verbraucht war, wurde die Lösung durch Absaugen von der Thonerde getrennt und das Wasser bei einem verminderten Drucke abdestilliert. Der Kolbenrückstand wurde nun im Vacuum destilliert und zeigte bei 20 mm Druck einen Siedepunkt von 112 bis 115° . Bei der hierauf vorgenommenen Destillation unter gewöhnlichem Drucke gieng die Substanz bei 200° unzersetzt über als wasserhelle, ziemlich dickölige Flüssigkeit. Zur Reindarstellung bediente ich mich weiterhin nur der Destillation bei gewöhnlichem Drucke.

Das so erhaltene Product ist in Wasser etwas leichter löslich als das Aldol, leicht auch in Alkohol und Äther. Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

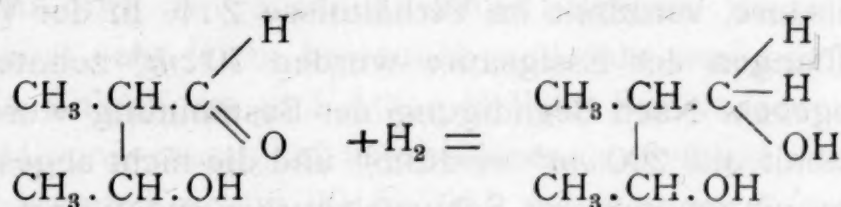
I. 0.2010 g Substanz gaben 0.4185 g Kohlensäure und 0.2080 g Wasser.

II. 0.1180 g Substanz gaben 0.2470 g Kohlensäure und 0.1230 g Wasser.

In 100 Theilen:

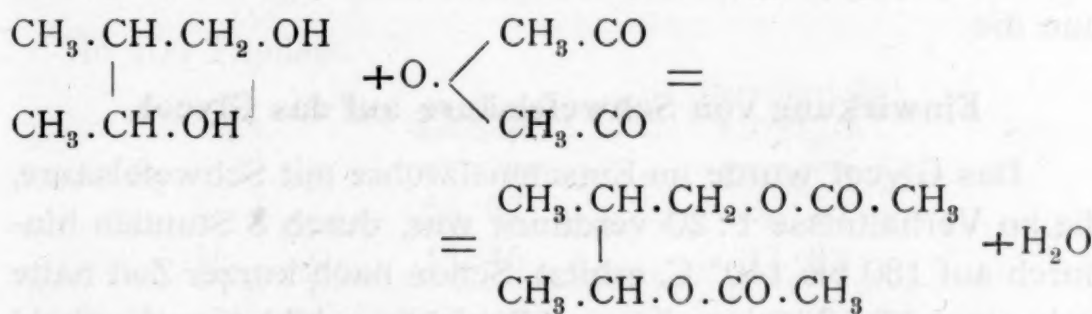
	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$
	I.	II.	
C.....	56.96	57.2	57.4
H.....	11.99	11.6	11.53

Um einen ferneren Anhaltspunkt dafür zu haben, dass die Reduction in folgender Weise



vor sich gegangen, sohin ein β -Glykol entstanden sei, wurde das Acetylderivat hergestellt.

7 g Glykol wurden mit 28 g Essigsäureanhydrid durch vier Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Bei der nunmehr vorgenommenen fractionierten Destillation im Vacuum gieng mit dem Vorlaufe unverändertes Essigsäureanhydrid über. Die nächste Fraction, bis auf einen geringen Rückstand, zeigte einen Siedepunkt zwischen 110° bis 120° und ergab bei nochmaliger Destillation ein Product, das ganz einheitlich constant bei 107 bis 108° und 18 mm Druck übergieng. Der Geruch der Essigsäure war ganz verschwunden und die Flüssigkeit hatte eine ziemlich dicke Consistenz angenommen. Um den Verlauf der Reaction in diesem Sinne aufzuklären,



wurde eine Acetylbestimmung nebst der Elementaranalyse gemacht.

0.2970 g Substanz gaben 0.6281 g Kohlensäure und 0.2243 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$
C	57.25	57.44
H	8.34	8.51

Die Acetylbestimmung wurde wieder nach dem Verfahren von Wenzel¹ durchgeführt. Zur Verseifung verwendete ich Schwefelsäure, verdünnt im Verhältnisse 2:1. In der Vorlage zum Auffangen der Essigsäure wurden 70 cm³ zehntelnorm. KOH gegeben. Nach Beendigung der Bestimmung wurde der Kolbeninhalt auf 200 cm³ verdünnt und die nicht abgesättigte Kalilauge mit zehntelnorm. Schwefelsäure zurücktitriert. 15 cm³ dieser Lösung erforderten nun 1.6 cm³ zehntelnorm. H₂SO₄. Somit ergibt die Substanzmenge 0.3060 g nach der Formel

$$\frac{(a \cdot b) 43}{100 q}$$

einen Acetylgehalt von 65.1%, während der theoretische Gehalt 63.3% beträgt. *a* ist die ursprüngliche Kalilauge auf 200 cm³ berechnet; *b* die verbrauchte Menge Schwefelsäure; *q* das Gewicht der Substanz.

Die Prüfung auf eventuell entstandene schwefelige Säure wurde mit einer zehntelnorm. Jodlösung durchgeführt. Da jedoch auf 15 cm³ nur 0.1 cm³ Jodlösung benöthigt wurde, wurde auf diese geringe Menge an schwefeliger Säure in der Rechnung keine Rücksicht genommen. Weiters studierte ich nun die

Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol.

Das Glycol wurde im Einschmelzrohre mit Schwefelsäure, die im Verhältnisse 1:20 verdünnt war, durch 8 Stunden hindurch auf 130 bis 140° C. erhitzt. Schon nach kurzer Zeit hatte sich eine dünnflüssige, braune Schichte gebildet und sobald dieselbe keine Zunahme mehr zeigte, wurde das Rohr herausgenommen. Die gebildete braune, etwas nach Kampher riechende Flüssigkeit wurde abgehoben und zunächst mit einer Lösung von Kaliumcarbonat behandelt, um eventuell anhaftende Schwefelsäure zu entfernen, hierauf sorgfältig mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Bei der nunmehr vorgenommenen Destillation unter gewöhnlichem Drucke ergaben sich zwei Hauptfractionen, und

¹ Monatshefte für Chemie, 1897.

zwar vom Siedepunkte 90 bis 95° und 180 bis 185°. Letzgenannte Fraction entstand in weitaus größeren Mengen und mag wohl 50% der ganzen Ausbeute betragen. Beide Flüssigkeiten sind sehr leicht beweglich und sehr wenig in Wasser, leicht in Chloroform und Äther löslich. Ein vorgenommener Bromadditionsversuch ließ beide Körper als gesättigt erscheinen. Die niedrigere Fraction 90 bis 95° reduziert stark ammoniakalische Silberlösung und bildet mit Natriumbisulphit die für Aldehyde charakteristische Verbindung. Zunächst wurden nun die beiden Fractionen der Elementaranalyse unterworfen.

1. Vom niedrigsiedenden Producte ergab sich für 0.2360 g Substanz an Gehalt an Kohlensäure 0.5959 g und an Wasser 0.2480 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O$
C.....	68.86	69.7
H.....	11.65	11.63

2. Das höher siedende Product zeigte in einer Substanzmenge von 0.3275 g an Kohlensäure 0.8284 g, an Wasser 0.3375 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_5H_{10}O)$
C.....	68.97	69.70
H.....	11.45	11.63

Bei der Fraction 90 bis 95° wurde die Dampfdichte nach Victor Meyer ermittelt.

0.0660 g Substanz ergaben ein Volumen der verdrängten Wassermenge 18.2 cm³. Ein Barometerstand von $B = 756$ mm, Temperatur = 17° C. und die Tension des Wassers = 14.421 berücksichtigt, ergibt nach

$$D = \frac{S}{0.001293} \cdot \frac{760(1 + 0.003605 t)}{B - w}$$

einen Wert für D gleich 3.052, sohin ein Moleculargewicht $m = 88.11$.

Eine von Herrn Dr. Leopold Kohn durchgeführte Moleculargewichtsbestimmung im luftverdünnten Raume ergab für das höher siedende Product 180 bis 185° $m = 187.5$.

Der Gedanke an zwei isomere Oxyde war aus diesen Resultaten naheliegend. Der Umstand jedoch, dass die niedersiedende Fraction Silberlösung reducierte, ließ an die Möglichkeit denken, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol sich ein Aldehyd gebildet habe, den Prof. Lieben als Methyläthylacetaldehyd (durch eine Umlagerung entstehend) auffasst.

Ein solcher Aldehyd¹ ist bekannt und wird sein Siedepunkt bei 90 bis 92° angegeben. Um nun zu sehen, ob das von mir erhaltene Product mit diesem Aldehyde identisch sei, unterwarf ich es einer Oxydation. 5 g Aldehyd wurden mit 4.7 g H_2SO_4 und 6 g $K_2Cr_2O_7$ und 200 g H_2O zusammengebracht und durch etwa 4 Wochen stehen gelassen. Nachdem das Product eine einheitlich lichtgrüne Farbe angenommen hatte, wurde es mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und durch längere Zeit im Dampfstrom destilliert. Nachdem alle flüchtige Säure übergetrieben war, versetzte ich das ganze Destillat mit Bariumhydroxyd und schüttelte zugleich mit Äther, um ein eventuell nicht oxydiertes neutrales Product fassen zu können. Jedoch blieb nach dem Abdunsten des Äthers kein Rückstand, so dass sich durch Einwirkung von Schwefelsäure in dieser Fraction kein anderes Product gebildet hat.

Aus dem Barytsalze der entstandenen Säure wurde diese nunmehr durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine wasserhelle Flüssigkeit zurück, die einen deutlichen Geruch nach Essigsäure hatte und bei der Destillation einen Siedepunkt von 175° C. zeigte.

Durch einen unglücklichen Zufall gieng leider die so erhaltene Säure verloren und konnte deshalb nicht weiter untersucht werden. Doch ist es wohl mehr als bloß wahrscheinlich, dass sie Methyläthyllessigsäure war und dass daher das der

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., X, 705. — Monatshefte für Chemie, III, 123; VII, 56.

Oxydation unterworfenen Product der ihr entsprechende Aldehyd ist. Ihm entspricht die empirische Formel $C_5H_{10}O$ und stimmen mit derselben auch die von mir gefundenen Werte für Moleculargewicht und Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff überein.

Das berechnete Moleculargewicht beträgt 86.

Zum Studium der höheren Fraction, die ihrer empirischen Zusammensetzung nach der oben besprochenen gleichkommt, sich von derselben nur dadurch unterscheidet, dass sie keine Aldehydreaction durch Silberspiegel zeigt, wurde dieselbe zunächst mit der vierfachen Menge Wasser in ein Einschmelzrohr gebracht und durch 16 Stunden auf $200^\circ C.$ erhitzt. Die früher leicht bewegliche Flüssigkeit war dickkölig geworden und wurde von der wässerigen Schichte getrennt, getrocknet und bei gewöhnlichem Drucke destilliert. Der Siedepunkt war $200^\circ C.$ (der Siedepunkt des Glycols) und es schien also durch Einwirkung von Wasser auf das Oxyd sich wieder Glycol zurückgebildet zu haben. Zur Bekräftigung dieser Annahme wurde von dem Producte eine Elementaranalyse gemacht.

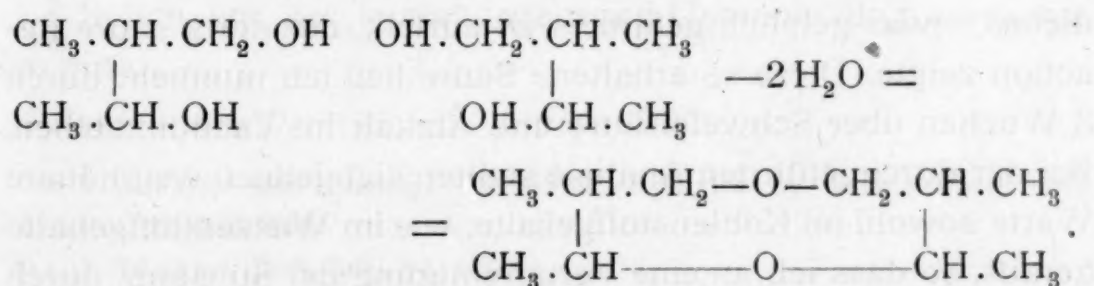
0.2745 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.5640 g Kohlen- säure und 0.2800 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Die für das Glycol entsprechenden Zahlen sind
C.....	56.03	57.4
H.....	11.25	11.53

Auch in Bezug auf die Löslichkeit im Wasser stimmt dieses Product mit dem durch Reduction des Aldoles erhaltenen Glycol überein.

Diesem bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol als höher siedende Fraction entstandenen Körper, einem Oxyd, kommt vielleicht folgende Bildungsweise zu:



Oxydation des Glycols.

15 g Glycol wurden in $1\frac{1}{2}$ l Wasser gelöst und hierauf mit der auf zwei Moleküle Sauerstoff berechneten Menge einer 1procentigen Kaliumpermanganatlösung zusammengebracht (bei Zimmertemperatur). Nur sehr langsam entfärbte sich das Gemenge und erst nach etwa 12 Tagen war die rothe Färbung vollständig verschwunden. Die Flüssigkeit sammt dem ausgeschiedenen Braunsteine wurde nunmehr einer Destillation im Wasserdampfströme unterworfen, um eventuell entstandene flüchtige neutrale Körper auf diesem Wege zu entfernen.

Zu diesem Behufe wurde das erhaltene Destillat durch fortgesetzte Destillation eingeengt und schließlich mit Äther ausgezogen. Nachdem der Äther verdunstet war, blieben nur einige Tropfen eines stechend riechenden, leicht beweglichen Körpers zurück, an welchem durch die Eigenschaft, ammoniakalische Silberlösung zu reducieren, der Aldehydcharakter nachgewiesen erscheint.

Der Destillationsrückstand wurde vom Braunsteine abfiltriert und bis auf ein kleines Volumen eingeengt. Hierauf versetzte ich die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und destillierte wieder den Dampfstrom, um flüchtige, früher als Kalisalze vorhandene, nunmehr freie Säuren zu entfernen. An solchen war nur eine so geringe Menge entstanden, dass ein genauer Nachweis derselben sich als unmöglich herausstellte. Trotz langer Destillation im Wasserdampfe zeigt das übergehende Destillat immer noch schwach saure Reaction, daher anzunehmen ist, dass voraussichtlich entstandene Oxysäure, wenn auch in geringen Mengen, so doch mit Wasserdampf flüchtig ist. Um aus den Destillationsrückständen die freie Oxysäure zu gewinnen, wandte ich den Extractionsapparat nach Schacherl an. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein dickes, etwas gelblich gefärbtes Öl zurück, das stark saure Reaction zeigte. Diese so erhaltene Säure ließ ich nunmehr durch 3 Wochen über Schwefelsäure und Ätzkali im Vacuum stehen. Bei der durchgeführten Analyse stellten sich jedoch weit höhere Werte sowohl im Kohlenstoffgehalte, wie im Wasserstoffgehalte heraus, so dass ich an eine Verunreinigung der Substanz durch

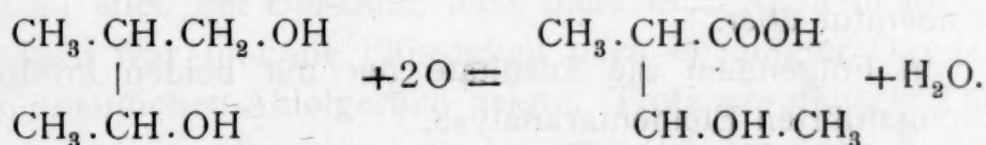
anhaftende neutrale Producte dachte. Um diese zu entfernen, stellte ich zunächst das Kalksalz der Säure her, das im Wasser sich als leicht löslich erwies und zog wieder mit Hilfe des Schacherl'schen Extractionsapparates mit Äther aus. Es blieb auch wirklich ein öliges Rückstand nach dem Verdunsten des Äthers, der nach seiner Löslichkeit im Wasser zu schließen, vom unveränderten Glycol herrühren dürfte. Die Calciumsalz-lösung wurde nunmehr eingedampft und auskrystallisieren gelassen. Nachdem ich die Krystalle aus dem Wasser umkrystallisiert hatte, wurden sie im Toluolbade durch einen Tag getrocknet bis zum constanten Gewichte. Von dem so getrockneten und gereinigten Kalksalze verwendete ich 1·0135 g zur Analyse. Dasselbe wurde in Wasser gelöst und mit oxalsaurem Ammon versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und gewogen. Es ergab sich an

$$\begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} \text{Ca } 0\cdot4633 \text{ g.}$$

Hierauf wurde das Calciumoxalat bis zur Gewichtsconstanz geglüht und es ergab einen Wert von 0·2027 g CaO. Dem entspricht nun ein Gehalt an Ca 0·1448, in 100 Theilen somit 14·287, während der theoretische Wert sich auf 14·59% stellt.

Die gesuchte Oxysäure, eine α -Methyl- β -Oxybuttersäure,¹ wurde auf dem Wege der Acetessigestersynthese dargestellt und wird als eine bis -20° flüssige, mit Wasserdampf flüchtige Säure beschrieben,² die mit Jodwasserstoff auf 110° erhitzt, Methylcrotonsäure (Tiglinsäure) gibt.

Die Oxysäure entsteht auf folgende Weise durch Oxydation des Glycols:



Schon vor der letztangegebenen Untersuchung versuchte ich eine

¹ Annalen der Chemie, 188—229. Rohrbeck, Wislicenus und Pückert, H. 250, 244.

² Rücker, Berl. Ber., 10, 1754.

Oxydation des Aldoles.

20 g Aldol wurden in 1 l Wasser gelöst und hierauf die auf 1 Molekül Sauerstoff gerechnete Menge Kaliumpermanganat in neutraler, einprocentiger Lösung zufließen gelassen. Um eine möglichst langsame Einwirkung zu erwirken, wurde das Gefäß, in dem sich die Aldollösung befand, mit Eiswasser gekühlt. Schon nach 24 Stunden war die rothe Farbe vollkommen verschwunden und wurde die Flüssigkeit sammt dem Braunstein einer Destillation mit Wasserdampf unterzogen. Hierauf wurde der Destillationsrückstand vom Braunsteine abfiltrirt und bis auf ein kleines Volumen eingeeengt. Die durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte eventuell entstandene Oxysäure wurde mit Äther ausgezogen und der Äther abdunsten gelassen. Es blieb jedoch ein nur ganz geringer Rückstand in Form einer braunen Kruste, der eine weitere Untersuchung unmöglich machte. Auch ein Versuch mit feuchtem Silberoxyde führte zu demselben Resultate.

Die mit Wasserdampf flüchtigen neutralen Körper, die bei der Oxydation entstanden sein konnten, suchte ich aus dem Destillate zu gewinnen, indem ich je die ersten Fractionen des Destillates immer neuer Destillation unterwarf. Es gieng schließlich ein lichtgrüngefärbtes Öl über, das sich von der wässerigen Schichte trennen ließ. Dieses war etwa in einer Ausbeute von 10 bis 12 g entstanden, wurde abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die Destillation ergab zwei Fractionen. Die eine mit einem Siedepunkte 80 bis 85° C., die andere 90° bis 95° C. Nur ein ganz geringer Theil gieng bei einer höheren Temperatur über.

In Folgendem die Resultate der mit beiden Producten durchgeführten Elementaranalyse.

1. Fraction 80 bis 85°:

0.2805 g Substanz gaben 0.6475 g Kohlensäure und 0.2590 g Wasser.

In 100 Theilen:

C 62.95

H 10.26

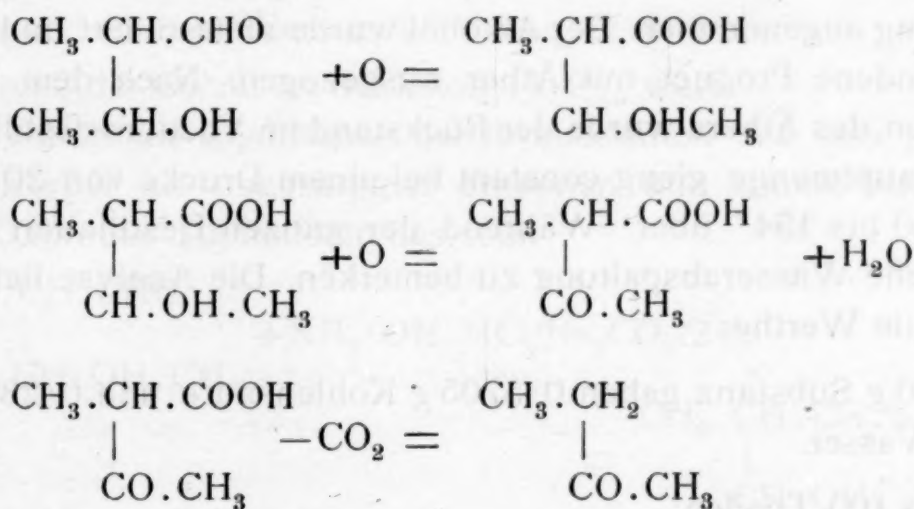
2. Fraction 85—95°:

0·1715 g Substanz gaben 0·4190 g Kohlensäure und 0·1500 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₈ O
C.....	66·64	66·6
H.....	9·2	8·8

Die Entstehung dieses Körpers, eines Methyläthylketons, erklärt sich folgendermaßen. Es entstand aus dem Aldol durch Oxydation zunächst allerdings die gesuchte Oxysäure, die jedoch weiter oxydiert, dieses genannte Keton liefert.



Für die Annahme einer solchen weitergehenden Oxydation spricht auch der Umstand, dass nicht alles Aldol in Reaction getreten war und die Flüssigkeit nach beendigter Oxydation noch deutlichen Aldolgeruch zeigte. Trotz sorgfältiger Trocknung der ersten Fraction hatte sie immer wieder einen zu hohen Wassergehalt und glaube ich trotz der differierenden Analysen der beiden Fractionen doch nur einen Körper vor mir zu haben. Die theoretisch auf das Methyläthylketon gerechneten Werte sind für

C..... 66·6%,
H..... 8·8

dementsprechend die gefundenen Werte für

C..... 66.4%,

H..... .. 9.2

In der so schwierigen Reinigung dieses Körpers suche ich auch den Erklärungsgrund für die Abweichung im Siedepunkte, der 81° C. betragen sollte. An flüchtigen Säuren, die bei der Oxydation entstanden, wurde Essigsäure und Propionsäure nachgewiesen.

Oximierung des Aldoles.

12 g Aldol wurden mit 4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 6 g Soda in wässrig-alkoholischer Lösung zusammengebracht. Durch einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, war der Aldolgeruch verschwunden und die Flüssigkeit hatte lichtgelbe Färbung angenommen. Der Alkohol wurde abdestilliert und das entstandene Product mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand im Vacuum destilliert. Die Hauptmenge gieng constant bei einem Drucke von 20 mm bei 150 bis 154° über. Während der ganzen Destillation war deutliche Wasserabspaltung zu bemerken. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

0.2800 g Substanz gaben 0.5705 g Kohlensäure und 0.2390 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4O_2N$
C.....	55.54	51.28
H.....	9.5	9.40

Nach einer weiteren Destillation im Vacuum war das Resultat der Analyse:

0.2090 g Substanz gaben 0.4570 g Kohlensäure und 0.1790 g Wasser.

In 100 Theilen:

C..... 59.61,
H..... 9.4

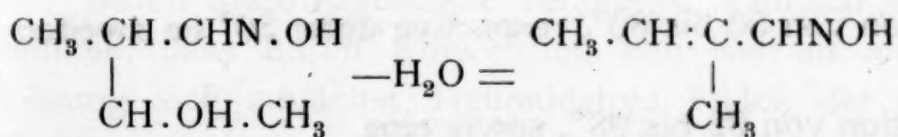
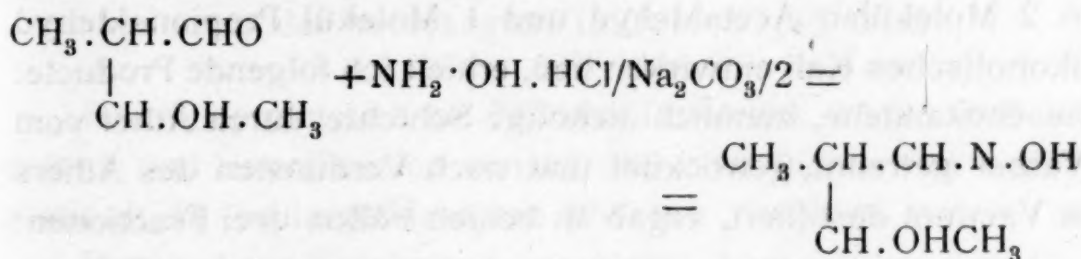
Die durchgeführte Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab bei einer Substanzmenge 0.2125 g und einem Volumen der verdrängten Kalilauge 22.5 cm³ bei 756 mm Druck und 18° C. einen Procentgehalt an Stickstoff = 12.17.

Ein zweiter Oximversuch, der ohne jede Erwärmung der Mischung durchgeführt wurde, lieferte trotz Destillation bei einem Drucke von nur 6 mm, welches Vacuum durch Anwendung einer Quecksilberluftpumpe erhalten wurde, dieselben Resultate. Im ersten Falle addierte bereits das Rohproduct Brom. Bei der Destillation unter 6 mm Druck gieng auch beim zweiten Versuche bei 105 bis 110° ein Product über, das sich ganz analog dem erstbeschriebenen verhielt. War der Körper C₅H₁₁O₂N entstanden, so müsste er folgende Procentzahlen im Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalte aufweisen:

Für Kohlenstoff..... 51.28%,
» Wasserstoff 9.4

während der Gehalt an Stickstoff 11.9% wäre.

Durch die Eigenschaft der Bromaddition ließ sich jedoch der Körper als ungesättigter erkennen und konnte vielleicht ein Oxim des Tiglinaldehydes sein.



Die der empirischen Formel C₅H₉ON entsprechenden Procentzahlen sind für

C... 60.60%,
H..... 9.9
N..... 14.1

die gefundenen Zahlen:

C..... 59.61%,
H..... 9.4
N 12.17

Die Bromaddition ergab:

0.5325 g Oxim brauchten bis zur dauernden Gelbfärbung 0.8286 g Br.

Auf ein Molekül 2Br gerechnet, sollte diese Substanzmenge 0.8579 g Brom aufnehmen.

Fasst man die Resultate der Analysen und der Bromaddition zusammen, so ergibt sich, dass der durch Oximierung des Aldoles und darauffolgende Destillation erhaltene Körper hauptsächlich aus dem Oxim des Tiglinaldehydes bestand, dem etwas von dem Oxim des Aldoles beigemischt sein mochte.

Einen Versuch der Condensation möchte ich noch erwähnen, obzwar derselbe noch nicht abgeschlossen ist, nämlich die Einwirkung von alkoholischem Kali in 8procentiger Lösung auf das Moleculargemenge von Acetaldehyd und Propionaldehyd.

In zwei Versuchen, die ich angestellt, und zwar in der Weise, dass ich einmal auf ein Gemenge von 2 Molekülen Propionaldehyd und 1 Molekül Acetaldehyd, im anderen Falle an 2 Molekülen Acetaldehyd und 1 Molekül Propionaldehyd alkoholisches Kali einwirken ließ, erhielt ich folgende Producte: Die entstandene, ziemlich dickölige Schichte durch Äther vom Wasser getrennt, getrocknet und nach Verdunsten des Äthers im Vacuum destilliert, ergab in beiden Fällen drei Fractionen:

Erste Fraction von 50 bis 60°, respective unter 50° im zweiten Falle;

zweite Fraction von 92 bis 98°, sowie eine dritte Fraction von 125 bis 132° in beiden Fällen.

Letztgenannte Fraction bildete bei beiden Versuchen den weitaus größten Theil der Gesamtmenge. Die niedrigsiedenden Fractionen destillierte ich bei gewöhnlichem Drucke und fand Methyläthylakrolein im ersten, Crotonaldehyd im zweiten Falle durch ihre Siedepunkte charakterisiert. Die Fraction 2 entspricht dem Aldol.

Zur Untersuchung der Fraction 3 destillierte ich zunächst bei gewöhnlichem Drucke und gieng die Substanz unzersetzt

zwischen 198° und 207° über. Dieser Körper addiert Brom und reduciert ammoniakalische Silberlösung nicht.

Zwei Elementaranalysen ergaben nachstehende Resultate.

0.2240 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.5960 g Kohlensäure und 0.1980 g Wasser.

In 100 Theilen:

C..... 72.5,

H..... 9.82

0.1775 g Substanz gaben 0.4750 g Kohlensäure und 0.1572 g Wasser.

In 100 Theilen:

C..... 72.6,

H..... 9.84

Ferner führte ich eine Dampfdichtebestimmung dieses Körpers nach Victor Meyer durch.

Substanzmenge 0.1100 g,

Volumen der verdrängten Luft..... 15.5 cm^3 .

Hieraus ergibt sich bei 743 mm Luftdruck, 15.8° C. Temperatur und einer Tension von 13.366 eine Dichte von 6.071, somit ein Moleculargewicht von 174.1.

Durch diese Ergebnisse veranlasst, kam ich zu dem Gedanken, dass durch Einwirkung von Kali in alkoholischer Lösung sich zunächst Tiglinaldehyd bildet, der hierauf ein Condensationsproduct im Sinne eines Tiglylalkohol-Tiglinsäureesters bildet. Diesem Körper kämen folgende Zahlen zu:

Ein Gehalt an Kohlenstoff... 71.43% ,

Wasserstoff... 9.52

Ferner hätte er ein Moleculargewicht 168, Werte, die mit den von mir gefundenen im guten Einklange stehen. Nun kann ich nur noch das Resultat einer quantitativen Bromaddition anführen, das die Annahme von 4 Br auf ein Molekül des Körpers bestätigt.

0.3230 g Substanz nehmen bis zur dauernden Rothfärbung 0.5465 g Brom auf, die Substanz in Chloroformlösung und Brom langsam unter Eiskühlung zugesetzt. Theoretisch sollte diese Menge 0.6152 g Brom addieren, somit ergibt sich eine Differenz von 0.0687 g.

In nächster Zeit schon hoffe ich über das Studium dieses Körpers nähere Mittheilungen machen zu können.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Hofrath Lieben für die Unterstützung, die er meiner Arbeit gewidmet, sowie Herrn Prof. Natterer meinen ergebensten Dank zu sagen.

Über die allgemeinste Form der Gesetze der chemischen Kinetik homogener Systeme

Von W. Wegscheider

Abhandlung der mathematischen Naturwissenschaften, Band 1, 1901

1901

Verlag von Julius Springer, Berlin

Die Kinetik der chemischen Prozesse ist eine der ältesten und wichtigsten Zweige der Naturwissenschaften. In der letzten Zeit hat sie sich besonders in der Richtung der mathematischen Behandlung entwickelt. Die Aufgabe der Kinetik ist es, die Geschwindigkeit der chemischen Prozesse zu bestimmen und die Gesetze, die diese Geschwindigkeit regeln, zu finden. Die Kinetik ist eine wichtige Grundlage für die chemische Technologie und die chemische Industrie.

Die Kinetik der chemischen Prozesse ist eine der ältesten und wichtigsten Zweige der Naturwissenschaften. In der letzten Zeit hat sie sich besonders in der Richtung der mathematischen Behandlung entwickelt.

Die Kinetik der chemischen Prozesse ist eine der ältesten und wichtigsten Zweige der Naturwissenschaften. In der letzten Zeit hat sie sich besonders in der Richtung der mathematischen Behandlung entwickelt. Die Aufgabe der Kinetik ist es, die Geschwindigkeit der chemischen Prozesse zu bestimmen und die Gesetze, die diese Geschwindigkeit regeln, zu finden. Die Kinetik ist eine wichtige Grundlage für die chemische Technologie und die chemische Industrie.

Im Jahre 1822 gaben die beiden Naturforscher, die sich mit der Untersuchung der Naturgeschichte der Pflanzen beschäftigten, eine Zusammenfassung ihrer Beobachtungen über die Veränderung der Pflanzen in der Natur. Diese Zusammenfassung ist in drei Theile getheilt: 1. Die Veränderung der Pflanzen in der Natur, 2. Die Veränderung der Pflanzen in der Kultur, 3. Die Veränderung der Pflanzen in der Kunst.

In diesem Theile wird die Veränderung der Pflanzen in der Natur beschrieben. Es wird gezeigt, dass die Veränderung der Pflanzen in der Natur eine Folge der Veränderung der Natur ist.

Die Veränderung der Pflanzen in der Kultur wird in diesem Theile beschrieben. Es wird gezeigt, dass die Veränderung der Pflanzen in der Kultur eine Folge der Veränderung der Kultur ist.

Die Veränderung der Pflanzen in der Kunst wird in diesem Theile beschrieben. Es wird gezeigt, dass die Veränderung der Pflanzen in der Kunst eine Folge der Veränderung der Kunst ist.

Über die allgemeinste Form der Gesetze der chemischen Kinetik homogener Systeme

von

Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1900.)

Die Aufstellung der Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten ist in der Regel eine sehr einfache Sache, wenn die stattfindenden Reactionen bekannt sind. Die rechnerischen Schwierigkeiten fangen auch in complicierteren Fällen erst mit der Integration der Differentialgleichungen an.

Nichtsdestoweniger kann unter Umständen ein Schema für die Geschwindigkeitsgleichungen nützlich werden, welches alle Arten von Reactionen (Neben-, Gegen-, Folgewirkungen, katalytische Wirkungen) umfasst. Ein solches Schema kann insbesondere zur Beantwortung der Frage, welche Arten von Reaktionsgleichungen mit einem bestimmten, experimentell gefundenen Reaktionsablaufe verträglich sind, nützlich sein.

I. Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeiten in beliebigen homogenen Systemen.

§. 1. Die allgemeinste Form der in einem System möglichen Reaktionsgleichungen erhält man offenbar in folgender Weise. Es seien die chemischen Formeln der in dem System zu irgendeiner Zeit vorhandenen Molekelarten M_1, M_2, M_3 u. s. w. Dann ist jede in dem System mögliche Reaction darstellbar durch eine Reaktionsgleichung von der Form $n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots \rightarrow \alpha_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \dots$, in welcher $n_1, n_2 \dots$ die Anzahlen der bei

der Reaction verschwindenden, $\alpha_1, \alpha_2 \dots$ die Anzahlen der bei der Reaction entstehenden Molekeln bedeuten. Nullwerden der betreffenden n oder α bedeutet, dass die Molekelart auf der betreffenden Seite der Reaktionsgleichung nicht vorkommt. Ist für denselben Stoff n und α von Null verschieden, so handelt es sich um katalytische Wirkungen, wie später noch näher auseinandergesetzt wird.

Die Coefficienten $n_1, n_2 \dots, \alpha_1, \alpha_2 \dots$ sind durch Beziehungen miteinander verknüpft, welche die Erhaltung der Masse jedes einzelnen Grundstoffes ausdrücken. Diese Beziehungen sind leicht zu formulieren. Ich gehe darauf nicht ein, da sie im folgenden nicht zur Verwendung gelangen.

Befinden sich unter den Molekelarten Ionen, so müssen sich im System jederzeit gleich viele positive und negative Ladungen befinden. Daraus folgt, dass die Differenz zwischen der Zahl der positiven und negativen Ladungen auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung gleich sein muss. Hiedurch ist ebenfalls eine Beziehung zwischen den Coefficienten n und α gegeben.

Finden in einem System mehrere Reactionen statt, so hat man die **Reaktionsgleichungen**

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots \rightarrow \alpha_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \dots \\ \text{II. } o_1 M_1 + o_2 M_2 + \dots \rightarrow \beta_1 M_1 + \beta_2 M_2 + \dots \\ \text{III. } p_1 M_1 + p_2 M_2 + \dots \rightarrow \gamma_1 M_1 + \gamma_2 M_2 + \dots \\ \dots\dots\dots \end{array} \right\} \quad 1)$$

§. 2. Im folgenden wird die Voraussetzung gemacht, dass das Volum des Systems während der Reaction unverändert bleibt, eine Voraussetzung, die bisher in der chemischen Kinetik immer ausdrücklich¹ oder stillschweigend gemacht worden ist.

§. 3. Die **Geschwindigkeiten** der einzelnen Reactionen drückt man am besten in der Art aus, wie ich es bereits in einer früheren Abhandlung² gethan habe. Die zwei Seiten

¹ Siehe z. B. Ostwald, Lehrb. der allg. Chemie, 2. Aufl., II, 2, S. 201 (1896).

² Z. f. physikal. Chemie, 30, 594 (1899).

einer Reaktionsgleichung stellen zwei Formen einer hylotropen Gruppe¹ dar. Führt man jede solche hylotrope Form wie eine Molekel in die Rechnung ein, so kann man den Konzentrationszuwachs, welchen der auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung I stehende Complex seit Beginn der Zeitzählung (also während der Zeit t) erfahren hat, mit x bezeichnen. Mit anderen Worten: Wird der auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung I stehende Complex $\alpha_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \dots$ als eine Molekel betrachtet, so gibt x die Anzahl dieser Molekeln in der Volumeinheit an, welche seit Beginn der Zeitzählung gebildet worden sind. $\frac{dx}{dt}$ gibt dann die Geschwindigkeit der

Reaction I an, und zwar ebensowohl den Zuwachs der auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung stehenden hylotropen Form, wie die Abnahme der auf der linken Seite der Reaktionsgleichung stehenden Form.

Analog kann man die Geschwindigkeit der Reaction II mit $\frac{dy}{dt}$ bezeichnen, wo y die in Molekeln ausgedrückte Menge des seit Beginn der Zeitzählung in der Raumeinheit gebildeten Complexes $\beta_1 M_1 + \beta_2 M_2 + \dots$ bedeutet, wenn dieser Complex als eine Molekel gerechnet wird.

Die analogen Veränderlichen für die Reactionen III u. s. w. sollen mit z u. s. w. bezeichnet werden.

§. 4. Mit den so definierten Veränderlichen x, y, z, \dots sind die zur Zeit t eingetretenen **Concentrationsänderungen der Molekelarten** M_1, M_2, \dots durch stöchiometrische Beziehungen verknüpft, welche unmittelbar aus den Reaktionsgleichungen folgen.

Bezeichnet ξ_1 die zur Zeit t eingetretene Abnahme der Concentration der Molekelart M_1 gegenüber der Anfangsconcentration ($t = 0$), so ist

$$\xi_1 = (n_1 - \alpha_1)x + (o_1 - \beta_1)y + (p_1 - \gamma_1)z + \dots$$

Denn wenn die nach der Reaktionsgleichung I umgesetzte Menge x beträgt, so sind $n_1 x$ Molekeln von M_1 , $n_2 x$ Molekeln

¹ Ostwald, Lehrb. der allg. Chemie, 2. Aufl., II, 2, S. 298 (1897).

von M_2 u. s. w. in der Raumeinheit verschwunden und dafür $\alpha_1 x$ Molekeln von M_1 , $\alpha_2 x$ Molekeln von M_2 u. s. w. gebildet worden.

Ebenso sind $o_1 y$ Molekeln von M_1 , $o_2 y$ Molekeln von M_2 u. s. w. in der Raumeinheit verschwunden und $\beta_1 y$ Molekeln von M_1 , $\beta_2 y$ Molekeln von M_2 u. s. w. gebildet worden, wenn der eingetretene Umsatz nach der Reaktionsgleichung II den Betrag y erreicht hat.

Die Summierung der bei den einzelnen Reactionen eingetretenen Concentrationsabnahmen von M_1 gibt den obigen Ausdruck für ξ_1 .

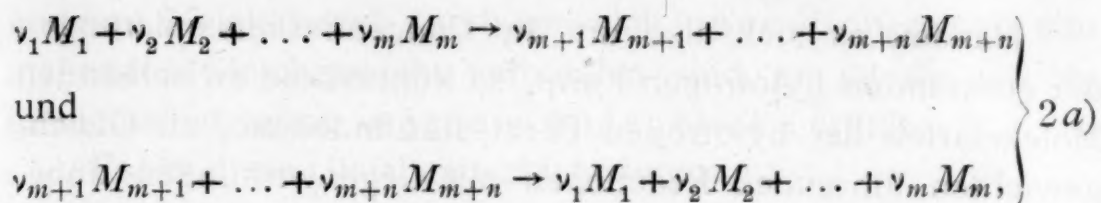
Bezeichnen ferner $\xi_2, \xi_3 \dots$ die Abnahmen der Concentrationen der Molekelarten $M_2, M_3 \dots$, so erhält man die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \xi_1 &= (n_1 - \alpha_1)x + (o_1 - \beta_1)y + (p_1 - \gamma_1)z + \dots \\ \xi_2 &= (n_2 - \alpha_2)x + (o_2 - \beta_2)y + (p_2 - \gamma_2)z + \dots \\ \xi_3 &= (n_3 - \alpha_3)x + (o_3 - \beta_3)y + (p_3 - \gamma_3)z + \dots \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad 2)$$

§. 5. Bei Gegenwart von Elektrolyten oder allgemeiner von hylotropen Formen, zwischen denen sich mit sehr großer Geschwindigkeit ein Gleichgewicht herstellt, sind in manchen Fällen nicht die Änderungen der Concentrationen der einzelnen Molekelarten von Interesse, sondern die Änderungen der Concentration der gesamten hylotropen Gruppe. Wenn z. B. Salzsäure an einer Reaction betheiligt ist, werden in vielen Fällen nicht die Concentrationsänderungen der Wasserstoff- oder Chlorionen oder der undissociierten Chlorwasserstoffmolekeln von Interesse sein, sondern die Änderung der Gesamtconcentration der Salzsäure.

In solchen Fällen kann folgender Satz angewendet werden: Für die Änderung der Gesamtconcentration einer hylotropen Gruppe sind die zwischen den Molekelarten dieser Gruppe auftretenden Reactionen mit Gegenwirkungen ohne Einfluss.

Wenn die Stoffe $M_1, M_2 \dots M_m, M_{m+1} \dots M_{m+n}$ einer hylotropen Gruppe angehören, derart, dass zwischen ihnen die Reactionen stattfinden



und wenn die nach der ersten Gleichung umgesetzte Menge x , die nach der zweiten Gleichung umgesetzte Menge y ist, so ist jener Theil von ξ_1 , welcher auf diese beiden Reactionen zurückzuführen ist, gegeben durch $\nu_1 x - \nu_1 y = \nu_1(x - y)$, der entsprechende Antheil von ξ_{m+1} durch $\nu_{m+1}(y - x)$.

Verlaufen daneben noch andere Reactionen, so nimmt ξ_1 die Form an

$$\xi_1 = \nu_1(x - y) + (p_1 - \gamma_1)z + \dots$$

Ähnlich sind die Ausdrücke für die anderen ξ .

Bezeichnet man die Konzentrationsabnahme des wie eine Molekel in Rechnung gezogenen Complexes $\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \dots + \nu_m M_m$ (A) mit ζ_1 , die Konzentrationsabnahme des Complexes $\nu_{m+1} M_{m+1} + \dots + \nu_{m+n} M_{m+n}$ (B) mit ζ_2 , so ist die gesammte Konzentrationsabnahme der hylotropen Form $\zeta_1 + \zeta_2$. Es seien nun M_1 und M_{m+1} zwei Molekelarten, deren Concentrationen als Maß für die Concentrationen der Complexe A und B dienen können. (Hiezu eignet sich nicht jede zur hylotropen Form gehörige Molekelart. Ist z. B. Salzsäure neben anderen Säuren vorhanden, so geben die Concentrationen der Molekelarten $\bar{\text{Cl}}$ und HCl zugleich die Concentrationen der Complexe $\text{H}^+ + \bar{\text{Cl}}$ und HCl an. Dagegen sind in diesem Falle die Wasserstoffionen nicht zur Bestimmung der Concentration der hylotropen Gruppe der Salzsäure verwendbar.)

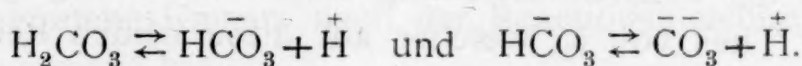
Dann ist $\zeta_1 = \frac{1}{\nu_1} \xi_1$ und $\zeta_2 = \frac{1}{\nu_{m+1}} \xi_{m+1}$. Daher

$$\begin{aligned} \zeta_1 + \zeta_2 = (x - y) + \frac{(p_1 - \gamma_1)z + \dots}{\nu_1} + (y - z) + \\ + \frac{(p_{m+1} - \gamma_{m+1})z + \dots}{\nu_{m+1}}. \end{aligned}$$

Die auf die Reactionen mit Gegenwirkungen bezüglichen Veränderlichen x und y fallen heraus.

Handelt es sich also um die Konzentrationsänderungen der gesamten hylotropen Form, so können die zwischen den Molekelarten der hylotropen Form stattfindenden, zu Gleichgewichten führenden Reactionen mit Gegenwirkungen unberücksichtigt bleiben.

Für H_2CO_3 hat man z. B. die Gleichgewichte



Die Veränderlichen dieser vier Reactionen seien x, y, z, u . Daneben sollen noch andere Reactionen stattfinden, bei denen einzelne der in den Gleichgewichten vorkommenden Molekelarten gebildet oder verbraucht werden und deren Veränderliche $v, w \dots$ seien.

Wird H_2CO_3 als M_1 , HCO_3^- als M_2 , CO_3^{2-} als M_3 bezeichnet, so ist

$$\xi_1 = x - y + (r_1 - \varepsilon_1)v + (s_1 - \gamma_1)w + \dots$$

$$\xi_2 = -x + y + z - u + (r_2 - \varepsilon_2)v + (s_2 - \gamma_2)w + \dots$$

$$\xi_3 = -z + u + (r_3 - \varepsilon_3)v + (s_3 - \gamma_3)w + \dots$$

Die Gesamtänderung der Concentration der Kohlensäure wird gegeben durch

$$\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 =$$

$$= (r_1 + r_2 + r_3 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3)v + (s_1 + s_2 + s_3 - \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3)w + \dots$$

§. 6. Bezeichnen $A_1, A_2 \dots$ die Anfangsconcentrations der Molekelarten $M_1, M_2 \dots$, so sind die **Geschwindigkeitsgleichungen**

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 (A_1 - \xi_1)^{n_1} (A_2 - \xi_2)^{n_2} \dots \\ \frac{dy}{dt} &= k_2 (A_1 - \xi_1)^{o_1} (A_2 - \xi_2)^{o_2} \dots \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad 3)$$

in welchen dann die ξ durch $x, y \dots$ ausgedrückt werden können. $k_1, k_2 \dots$ sind die Geschwindigkeitscoefficienten der einzelnen Reactionen.

§. 6 a. Befinden sich unter den Molekelarten, welche in eine Geschwindigkeitsgleichung eingehen, solche, welche mit

anderen Molekelarten durch ein sich unendlich rasch einstellendes Gleichgewicht verbunden sind, so ist die Gleichgewichtsbedingung in jedem Augenblicke erfüllt.

Es sei diese Gleichgewichtsbedingung

$$(A_1 - \xi_1)^{n_1} (A_2 - \xi_2)^{n_2} \dots = \kappa (A_{v+1} - \xi_{v+1})^{n_{v+1}} (A_{v+2} - \xi_{v+2})^{n_{v+2}} \dots,$$

wo κ die Gleichgewichtsconstante ist.

Dann ist sofort ersichtlich, dass die Geschwindigkeitsgleichungen

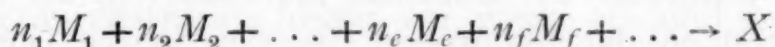
$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A_1 - \xi_1)^{n_1} (A_2 - \xi_2)^{n_2} \dots (A_e - \xi_e)^{n_e} (A_f - \xi_f)^{n_f} \dots$$

und

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \kappa (A_{v+1} - \xi_{v+1})^{n_{v+1}} (A_{v+2} - \xi_{v+2})^{n_{v+2}} \dots (A_e - \xi_e)^{n_e} (A - \xi_f)^{n_f} \dots$$

identisch sind. $M_e, M_f \dots$ sollen Molekelarten sein, die nicht am Gleichgewichte beteiligt sind.

In solchen Fällen ist es daher nicht möglich, zu entscheiden, ob die Reaction nach der Gleichung



oder nach der Gleichung



vor sich geht. Nur erhält man verschiedene Zahlenwerte der Constanten, je nachdem man der Rechnung die eine oder die andere Reaktionsgleichung zugrunde legt.

Von praktischer Wichtigkeit ist dieser Fall bei Reactionen, an welchen Elektrolyte beteiligt sind. Es lässt sich demgemäß aus Geschwindigkeitsbeobachtungen nicht entscheiden ob Elektrolyte als undissociierte Molekeln oder in Form der sämtlichen aus den undissociierten Molekeln entstehenden Ionen auftreten (z. B. ob in einer Reaktionsgleichung nHX oder $n\overset{+}{H} + n\bar{X}$ auftreten, wenn HX eine dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetze folgende Säure bedeutet). Dagegen erhält man selbstverständlich verschiedene Geschwindigkeitsgleichungen

wenn in einer Reaktionsgleichung undissociierte Molekeln, in einer zweiten bloß ein Theil der daraus entstehenden Ionen auftreten.

(Bei starken Elektrolyten wäre eventuell die van t'Hoff'sche Verdünnungsformel zu benutzen, wenn man annehmen will, dass sie eine Ausnahme vom Massenwirkungsgesetze bilden, beziehungsweise, dass ihr Dissociationsgrad ebenfalls durch das Verhältnis zwischen der molecularen Leitfähigkeit bei der betrachteten und bei unendlicher Verdünnung gegeben ist. Für Salzsäure gibt die van t'Hoff'sche Formel unter der Voraussetzung, dass die beiden Ionenarten mit gleichen Exponenten in der Gleichgewichtsbedingung auftreten, $C_H^3 C_{Cl}^3 = \kappa C_{HCl}^4$. Man bekäme also identische Geschwindigkeitsgleichungen, wenn $4HCl$ durch $3H^+ + 3Cl^-$ ersetzt wird.)

§. 6b. Falls zu den stattfindenden Reactionen auch unendlich rasch sich einstellende Gleichgewichte gehören, lässt sich in der Regel das System simultaner Differentialgleichungen, welches den gesammten Reactionsverlauf darstellt, vereinfachen, indem man die Gleichgewichtsbedingungen, welche aus den unendlich rasch verlaufenden Reactionen folgen, und (statt der Concentrationen der einzelnen Molekelarten) die Gesamtc Concentrationen der hylotropen Gruppen in die Gleichungen der langsamer verlaufenden Reactionen einführt. Hiedurch erzielt man die Beseitigung der unendlich groß werdenden Geschwindigkeitscoefficienten und die Verminderung der Zahl der Differentialgleichungen.

Ich führe diese Umformung nicht in allgemeiner Form durch, da sie wenig übersichtlich ausfallen würde und verweise auf die im folgenden gegebenen Beispiele (§. 38 e und §. 79).

II. Besondere Fälle.

§. 7. Man überzeugt sich leicht, dass das im vorigen Abschnitte gegebene Schema alle Fälle der chemischen Kinetik homogener Systeme umfasst.

Eine einzige Reaction ohne katalytische Beeinflussung erhält man, wenn alle Reaktionsgleichungen bis auf eine durch Nullwerden der zugehörigen Geschwindigkeitscoefficienten

wegfallen und wenn in der übrig bleibenden Gleichung für jeden Stoff die Coefficienten nur auf einer Seite der Gleichung von Null verschieden sind. Sind die Geschwindigkeitscoefficienten k_2, k_3 u. s. w. Null, so ist $y = z = \dots = 0$.

Sollen z. B. zwei Molekelarten M_1 und M_2 sich in zwei andere, M_3 und M_4 umwandeln, so sind nur $n_1, n_2, \alpha_3, \alpha_4$ von Null verschieden, dagegen n_3, n_4 u. s. w., ferner $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_5$ u. s. w. gleich Null. Dann wird $\xi_1 = n_1 x, \xi_2 = n_2 x, \xi_3 = -\alpha_3 x, \xi_4 = -\alpha_4 x$; alle andern ξ sind Null. Ferner ist nach Gleichung 2 und 3 (§. 4 und 6)

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A_1 - n_1 x)^{n_1} (A_2 - n_2 x)^{n_2}.$$

Die Stoffe, welche bei der Reaction nicht verbraucht werden, geben in der Geschwindigkeitsgleichung einen Factor mit dem Exponenten Null, dessen Wert also gleich eins ist.

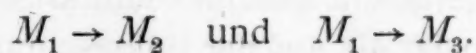
§. 8. Nebenwirkungen liegen vor, wenn die Coefficienten für dasselbe M auf den linken Seiten von zwei oder mehreren Reaktionsgleichungen von Null verschieden sind und wenn außerdem auf sämtlichen rechten Seiten der Reaktionsgleichungen die Coefficienten aller M Null werden, deren Coefficienten auf den linken Seiten von Null verschieden sind.

Folgewirkungen liegen vor, wenn ein und dasselbe M sowohl auf einer rechten, als auch auf einer linken Seite zweier Reaktionsgleichungen von Null verschiedene Coefficienten hat. Als besonderer Fall der Folgewirkungen erscheinen die Gegenwirkungen.

Handelt es sich im ganzen um drei Molekelarten M_1, M_2, M_3 , so erhält man beispielsweise Nebenwirkungen erster Ordnung, wenn die Coefficienten folgende Werte haben:

$$n_1 = \alpha_1 = \alpha_2 = \beta_3 = 1, n_2 = n_3 = \alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_2 = \alpha_3 = \beta_1 = \beta_2 = 0,$$

und wenn ferner alle p, γ u. s. w. Null sind. Die Reaktionsgleichungen sind dann



Ferner ist

$$\xi_1 = x + y, \quad \xi_2 = -x, \quad \xi_3 = -y,$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A_1 - x - y), \quad \frac{dy}{dt} = k_2 (A_1 - x - y),$$

daher

$$\frac{d(x+y)}{dt} = \frac{d\xi_1}{dt} = (k_1 + k_2)(A_1 - \xi_1).$$

Der bei der Verseifung der Ester symmetrischer zwei-basischer Säuren vorliegende Fall von Folgewirkung ergibt sich, wenn M_1 den Neutralester, M_2 das Ion der Estersäure, M_3 das Ion der freien Säure, M_4 Hydroxylionen und M_5 den Alkohol bedeuten und wenn man setzt

$$n_1 = n_4 = 1, \quad n_2 = n_3 = n_5 = 0, \quad \alpha_2 = \alpha_5 = 1, \quad \alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_4 = 0, \\ o_2 = o_4 = 1, \quad o_1 = o_3 = o_5 = 0, \quad \beta = \beta_5 = 1, \quad \beta_1 = \beta_2 = \beta_4 = 0.$$

Dann ist nach den Gleichungen 2 und 3

$$\xi_1 = x, \quad \xi_2 = -x + y, \quad \xi_3 = -y, \quad \xi_4 = x + y, \quad \xi_5 = -x - y, \\ \frac{dx}{dt} = k_1(A_1 - x)(A_4 - x - y), \quad \frac{dy}{dt} = k_2(A_2 + x - y)(A_4 - x - y).$$

III. Katalytische Wirkungen.

§. 9. Das gegebene Schema schließt auch die katalytischen Wirkungen ein.

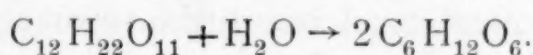
Hat eine Molekelart auf beiden Seiten einer Reaktionsgleichung von Null verschiedene Coefficienten, so beeinflusst sie die Form der Geschwindigkeitsgleichung in anderer Weise, als dem Verhältnisse entspricht, in welchem sie aufgebraucht wird. Hat sie insbesondere auf beiden Seiten derselben Reaktionsgleichung denselben von Null verschiedenen Coefficienten, so wird sie bei der Reaction überhaupt nicht aufgebraucht und stellt daher einen lediglich katalytisch wirkenden Stoff dar.

Sind die Coefficienten der Molekelart auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung nicht gleich, aber beide von Null verschieden, so entsteht oder verschwindet die Molekelart bei der Reaction, je nachdem der Coefficient auf der rechten Seite der Gleichung größer oder kleiner ist als auf der linken, und außerdem beeinflusst sie die Reaction katalytisch.

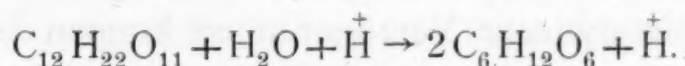
§. 10. Die im Sinne der hier gegebenen Formulierung geschriebenen Reaktionsgleichungen, welche alle die Reaction beeinflussenden, also auch die katalytisch wirksamen Molekel-

arten in jenem Verhältnisse enthalten, in welchem sie die Geschwindigkeitsgleichungen beeinflussen, will ich **vollständige Reaktionsgleichungen** nennen, im Gegensatz zu den gewöhnlichen Reaktionsgleichungen, welche nur die stöchiometrischen Beziehungen zwischen den verschwindenden und entstehenden Molekelarten angeben.

Für die Zuckerinversion ist beispielsweise die gewöhnliche Reaktionsgleichung



Die vollständige Reaktionsgleichung, welche auch den katalytischen Einfluss der Wasserstoffionen wiedergibt, ist dagegen



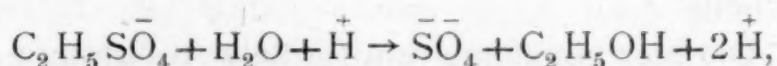
Man hat $n_1 = n_2 = n_3 = \alpha_3 = 1$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$.

Daraus folgt $\xi_1 = \xi_2 = x$, $\xi_3 = 0$, ferner

$$\frac{dx}{dt} = k(A_1 - x)(A_2 - x)A_3,$$

wo A_3 die Concentration der Wasserstoffionen bedeutet.

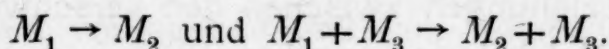
Analog wäre die katalytische Beschleunigung, welche durch Wasserstoffionen bei der verseifenden Einwirkung des Wassers auf äthylschwefelsaures Kali hervorgerufen wird, durch die Gleichung zu formulieren:



wobei der Einfachheit halber die Schwefelsäure als vollständig dissociert angenommen ist.

§. 11. Diese Formulierung der katalytischen Wirkung bietet auch Raum für die Annahme, dass die Wirkung des Katalysators nicht nach der ersten Potenz seiner Concentration, sondern nach einer höheren Potenz ansteigt. Man hat nur anzunehmen, dass der Katalysator auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung mit einem Coefficienten vorkommt, der größer ist als eins.

§. 12. Verläuft eine Reaction auch ohne Gegenwart des Katalysators und wird durch letzteren nur beschleunigt, so kann das Stattfinden von zwei Reactionen angenommen werden, die im Verhältnisse von Nebenwirkungen stehen, z. B.



Diese vollständigen Reaktionsgleichungen führen zu

$$\frac{dx}{dt} = k_1(A_1 - \xi_1) \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dt} = k_2(A_1 - \xi_1)A_3.$$

Daher ist $\frac{d(x+y)}{dt} = \frac{d\xi_1}{dt} = (k_1 + k_2A_3)(A_1 - \xi_1)$. Man bekommt also die gewöhnlich angenommene Form der Gleichung für katalytische Beschleunigungen.¹

§. 13. Katalytische Verzögerungen können formal durch negative k_2 ausgedrückt werden. Ein negatives k_2 bedeutet aber, dass die Mengen der gebildeten Producte ihren eigenen Concentrationen proportional sind, während nach dem Massenwirkungsgesetze der Umsatz proportional den Mengen der verschwindenden Stoffe erfolgt. Es scheint, dass diese Schwierigkeit nur durch Vorstellungen gehoben werden kann, die darauf hinauslaufen, dass man den Einfluss gelöster verzögernder Katalysatoren als Veränderung des Mediums oder als Einwirkung auf nicht isolierbare Zwischenstufen² betrachtet. Ich gehe darauf nicht ein, da ein experimenteller Nachweis dafür, dass gelöste verzögernde Katalysatoren den Geschwindigkeitscoefficienten auf die Form $k_1 - k_2A_3$ bringen, noch nicht erbracht zu sein scheint.

§. 14. Die hier gegebene rein formale Auffassung der katalytischen Wirkung deckt sich im wesentlichen mit jener atomistisch-kinetischen Auffassung, welche ich in einer vor kurzem erschienenen Abhandlung³ entwickelt habe. Diese kinetische Auffassung beruht auf der Annahme, dass der Katalysator mit den reagierenden Molekeln oder mit den Zwischenstufen,

¹ Ostwald, Lehrb. der allg. Chemie, 2. Auflage, II, 2, S. 262 (1897).

² Monatshefte für Chemie, 21, 385 (1900).

³ Über die Umlagerung des Cinchonins (ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung). Monatshefte für Chemie, 21, 385 (1900), Z. f. physikal. Chemie, 34, 290.

welche die Molekeln bei der Reaction zu durchlaufen haben, selbst in Reaction tritt.

Auch nach der kinetischen Auffassung ist es möglich, dass ein Katalysator in die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mit der ersten, sondern mit einer höheren Potenz der Concentration eintritt.¹

Ebenso führt die kinetische Auffassung zu der im §. 12 gemachten Annahme, dass, wenn eine Reaction auch ohne Zusatz eines Katalysators eintritt und durch letzteren beschleunigt wird, der beschleunigende Vorgang als Nebenwirkung aufzufassen ist. Es treten zwei Reactionen nebeneinander ein, von denen die eine vom Katalysator nicht beeinflusst wird, während die zweite ohne seine Gegenwart nicht möglich ist; beide führen dieselben Ausgangsstoffe in dieselben Producte über.

Endlich muss auch die kinetische Betrachtungsweise katalytische Verzögerungen als »Einfluss des Mediums« oder als Einwirkungen des Katalysators auf intermediäre Umwandlungsproducte auffassen. Die letztere Auffassung stellt eigentlich auch einen Einfluss des Mediums dar, indem sie darauf hinausläuft, dass durch den verzögernden Katalysator der reactionsfähige (active) Antheil des katalytisch beeinflussten Körpers vermindert wird.

Diese Übereinstimmung der atomistisch-kinetischen und der hier gegebenen formalen Darstellung beruht darauf, dass die Einbeziehung der Katalysatoren in die Reaktionsgleichungen ebenso wie die kinetische Auffassung den Gedanken zum Ausdruck bringt, die Katalysatoren seien nach dem Massenwirkungsgesetze an der Reaction theilhaft.

IV. Constante Verhältnisse zwischen den Geschwindigkeiten zweier nebeneinander verlaufender Reactionen.

§. 15. Um zu zeigen, wie mit Hilfe der gegebenen allgemeinen Formulierung der Gesetze der chemischen Kinetik homogener Systeme bei constantem Volum ermittelt werden

¹ Eine andere Deutung der katalytischen Wirkungen nach höheren Potenzen der Concentration des Katalysators findet sich bei Noyes, Z. f. physikal. Chemie, 19, 599 (1896).

kann, welche Formen von Reaktionsgleichungen bestimmten Bedingungen genügen, soll nunmehr die Frage untersucht werden: In welchen Fällen ist das Verhältniss der Geschwindigkeiten zweier nebeneinander verlaufender Reactionen von der Zeit unabhängig?

Es wird nicht vorausgesetzt, dass nur diese zwei Reactionen stattfinden.

§. 16. Sollen etwa die Geschwindigkeiten der Reactionen I und II (§. 1) in einem constanten (von der Zeit unabhängigen) Verhältnisse stehen, so muss die Gleichung $\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \text{Const.}$ erfüllt sein.

Die Einsetzung der Werte aus den Gleichungen 3) (§. 6) ergibt

$$\frac{k_1}{k_2} (A_1 - \xi_1)^{n_1 - o_1} (A_2 - \xi_2)^{n_2 - o_2} (A_3 - \xi_3)^{n_3 - o_3} \dots = K, \quad 4)$$

wo K von der Zeit unabhängig ist.

Diese Gleichung muss für alle Zeiten, daher auch für $t = 0$ gelten. Daraus folgt

$$K = \frac{k_1}{k_2} A_1^{n_1 - o_1} A_2^{n_2 - o_2} A_3^{n_3 - o_3} \dots \quad 5)$$

§. 17. Die Erfüllung der Gleichung 4) wird nicht behindert durch jene Molekelarten, deren **Concentration unveränderlich** ist.

Unveränderliche Concentration einer Molekelart kann in zwei Fällen vorliegen: 1. wenn diese Molekelart bei keiner der im System stattfindenden Reactionen gebildet oder verbraucht wird, wenn also diese Molekelart bei jenen Reactionen, an denen sie überhaupt betheilig ist, lediglich als Katalysator wirkt; 2. wenn diese Molekelart bei einem Theile der Reactionen gebildet, bei einem anderen Theile verbraucht wird, und zwar derart, dass in jedem Augenblicke die gesammte Concentrationsänderung dieser Molekelart Null ist. Unter welchen Umständen dieser Fall eintreten kann, wird im Abschnitte V untersucht werden.

Annähernd unveränderliche Concentration einer Molekelart liegt ferner vor, wenn sie in großem Überschusse vorhanden ist. Dann kann das betreffende ξ neben dem A vernachlässigt werden.

§. 18. Die Gleichung 4) wird befriedigt, wenn $\frac{k_1}{k_2}$ Null oder unendlich ist, wenn also eine der beiden **Geschwindigkeitsconstanten Null oder unendlich** ist.

§. 19. Ist das Verhältniß der Geschwindigkeitsconstanten ein **endliches**, so kann die Gleichung 4) nur befriedigt werden, wenn die Concentrationen (die $A - \xi$) aller Molekelarten, deren Concentration nicht (entsprechend den im §. 17 erwähnten Fällen) unveränderlich ist, herausfallen. Das kann wieder auf **zwei Arten** geschehen: 1. indem die Exponenten jener Factoren, deren $A - \xi$ als mit der Zeit veränderlich zu betrachten ist, gleich Null werden; 2. indem für jenen Theil der Factoren, deren Exponenten nicht Null sind und deren $A - \xi$ von der Zeit abhängen, die Bedingung $(A_1 - \xi_1)^{n_1 - o_1} (A_2 - \xi_2)^{n_2 - o_2} \dots = \text{Const.}$ in anderer Weise erfüllt wird.

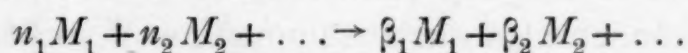
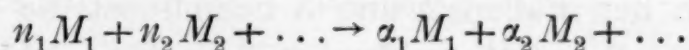
§. 20. Der **erste** der im vorigen Paragraphen erwähnten Fälle gibt die Bedingungen

$$n_1 = o_1, n_2 = o_2 \text{ u. s. w.}$$

Das heißt: Die linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen müssen hinsichtlich der Molekelarten von veränderlicher Concentration identisch sein.

Wenn für alle Molekelarten diese Bedingung erfüllt ist, so wird $K = \frac{k_1}{k_2}$; das Verhältniß der Reaktionsgeschwindigkeiten ist in jedem Augenblicke gleich dem der Geschwindigkeitsconstanten, unabhängig von den Anfangsmengen der reagierenden Stoffe.

§. 21. Die Gleichungen der beiden Reactionen mit constantem Geschwindigkeitsverhältnisse haben dann die Form



Hiebei sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1. $n_1 = 0$. Dann wird der Stoff M_1 bei keiner der beiden Reactionen verbraucht und wirkt auch nicht katalytisch; wohl aber kann er bei einer oder bei beiden gebildet werden.

2. $n_1 < \alpha_1$, aber von Null verschieden. Dann wird M_1 bei der betreffenden Reaction gebildet und wirkt außerdem als Katalysator.

3. $n_1 = \alpha_1$. M_1 wirkt bei dieser Reaction nur als Katalysator. Seine Menge kann aber durch andere Reactionen verändert werden.

4. $n_1 > \alpha_1$. M_1 wird bei der betreffenden Reaction verbraucht. Wenn α_1 von Null verschieden ist, wirkt es außerdem als Katalysator.

§. 22. Fall 1 besagt, dass mit dem Auftreten eines constanten Geschwindigkeitsverhältnisses zwischen zwei Reactionen beliebige Stoffe verträglich sind, welche nur auf den rechten Seiten der zwei vollständigen Reaktionsgleichungen vorkommen, also bei diesen Reactionen weder katalytisch wirken, noch verbraucht werden. Das ist selbstverständlich, weil solche Stoffe auf die beiden Geschwindigkeitsgleichungen keinen Einfluss haben.

§. 23. Die Combinationen der Fälle 2. bis 4. geben verschiedene Reactionstypen, bei denen constante Geschwindigkeitsverhältnisse auftreten können.

Entspricht eine Molekelart in beiden Reaktionsgleichungen dem Falle 4, so sind die Reactionen in Bezug auf diesen Stoff Nebenwirkungen.

Beispiele:

	Vollständige Reaktionsgleichung	Gewöhnliche Reaktionsgleichung	Katalysatoren
{	I. $M_1 + M_2 \rightarrow M_3$	Ebenso	—
{	II. $M_1 + M_2 \rightarrow M_4$		
{	I. $M_1 + 2M_2 \rightarrow M_3$	$M_1 + 2M_2 \rightarrow M_3$	—
{	II. $M_1 + 2M_2 \rightarrow M_2 + M_4$	$M_1 + M_2 \rightarrow M_4$	M_2

§. 24. In den Fällen 2 und 3 beeinflusst die betreffende Molekelart die Reaktionsgeschwindigkeit nur als Katalysator. Diese Fälle können also nur zusammen mit 4 vorkommen.

§. 25. Combinationen der Fälle 3 und 4 ergeben Nebenwirkungen hinsichtlich eines Theiles der reagierenden Stoffe, verbunden mit katalytischen Beeinflussungen, oder Reaktionspaare, deren gewöhnliche Reaktionsgleichungen entweder durchaus verschiedene Stoffe enthalten oder nur entstehende Stoffe gemeinsam haben, welche aber infolge katalytischer Wirkungen identische linke Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen haben.

Beispiele:

Vollständige Reaktionsgleichung	Gewöhnliche Reaktionsgleichung	Katalysatoren
I. $M_1 + M_2 \rightarrow M_3$	$M_1 + M_2 \rightarrow M_3$	—
II. $M_1 + M_2 \rightarrow M_2 + M_4$	$M_1 \rightarrow M_4$	M_2
I. $M_1 + M_2 \rightarrow M_1 + M_3$	$M_2 \rightarrow M_3$	M_1
II. $M_1 + M_2 \rightarrow M_2 + M_4$	$M_1 \rightarrow M_4$	M_2
I. $M_1 + M_2 \rightarrow M_2 + M_3$	$M_1 \rightarrow M_3$	M_2
II. $M_1 + M_2 \rightarrow M_1 + M_3$	$M_2 \rightarrow M_3$	M_1

§. 26. Combinationen der Fälle 2 und 4 (eventuell neben 3) geben Folgewirkungen. Denn dann wird der Stoff bei der einen Reaction gebildet und bei der anderen verbraucht und bildet daher ein Zwischenproduct. Allerdings handelt es sich da um Folgewirkungen von ganz besonderer Art, für die es bisher kein Beispiel zu geben scheint. Bei der Reaction, welche dem Falle 2 entspricht, muss das Zwischenproduct zugleich als Katalysator wirken, derart, dass die Reaction bei Abwesenheit des Katalysators überhaupt nicht eintritt. Ist der betreffende Stoff nicht vom Anfang an da, so treten beide Reactionen nicht ein. Ist aber der Stoff vom Anfang an da, so kann die Reaction, bei welcher er verbraucht wird, schon beginnen, ehe durch die andere Reaction merkliche Mengen dieses Stoffes gebildet werden.

Beispiel.

Vollständige Reaktionsgleichung	Gewöhnliche Reaktionsgleichung	Katalysator
I. $M_1 + M_2 \rightarrow 2M_2$	$M_1 \rightarrow M_2$	M_2
II. $M_1 + M_2 \rightarrow M_1 + M_3$	$M_2 \rightarrow M_3$	M_1

Es ist ersichtlich, dass es sich um eine Folgewirkung handelt, bei der M_2 das Zwischenproduct ist. Aber bei Abwesenheit von M_2 tritt gar keine Reaction ein und bei Zusatz von M_2 ist die zweite Reaction auf die Bildung von M_2 durch die erste Reaction nicht angewiesen; wohl aber wird ihr Verlauf dadurch beeinflusst.

Als specieller Fall der Folgewirkungen können auch Gegenwirkungen hieher gehören.

Beispiel.¹

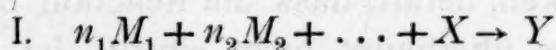
Vollständige Reaktionsgleichung	Gewöhnliche Reaktionsgleichung	Katalysator
$M_1 + M_2 \rightarrow 2 M_1$	$M_2 \rightarrow M_1$	M_1
$M_1 + M_2 \rightarrow 2 M_2$	$M_1 \rightarrow M_2$	M_2

§. 26 a. Gemäß §. 6 a können in einem Theile der Reaktionsgleichungen Molekelarten oder Gruppen von Molekelarten durch andere ersetzt werden, welche mit ihnen durch ein sich unendlich *rasch einstellendes Gleichgewicht* verknüpft sind, ohne dass dadurch das constante Geschwindigkeitsverhältnis gestört wird.

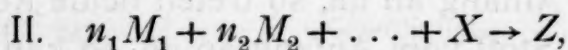
Das sich unendlich rasch einstellende Gleichgewicht entspreche der Gleichung

$$(A_1 - \xi_1)^{n_1} (A_2 - \xi_2)^{n_2} \dots = \kappa (A_{v+1} - \xi_{v+1})^{n_{v+1}} (A_{v+2} - \xi_{v+2})^{n_{v+2}} \dots$$

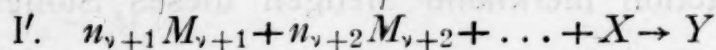
Dann herrscht ein constantes Geschwindigkeitsverhältnis nicht bloß zwischen den Reactionen



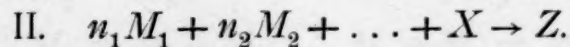
und



sondern auch zwischen den Reactionen



und



¹ Dieses Reaktionspaar hat merkwürdige Eigenschaften. Für $k_1 = k_2$ befinden sich die Stoffe M_1 und M_2 in jedem Verhältnisse im Gleichgewichte. Für $k_1 \neq k_2$ tritt vollständiger Umsatz in einem oder anderen Sinne ein.

X bedeutet Glieder, die sich auf nicht dem Gleichgewichte angehörige Molekelarten beziehen. In letzterem Falle geht Gleichung 4) über in

$$K = \frac{k'_1(A_{v+1} - \xi_{v+1})^{n_{v+1}} \dots}{k_2(A_1 - \xi_1)^{n_1} \dots},$$

wo k'_1 die Geschwindigkeitsconstante der Reaction I' ist. Daraus folgt $K = \frac{k'_1}{k_2 \alpha}$, während beim Reaktionspaare I und II $K = \frac{k_1}{k_2}$ ist. Sind die linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen durch die in ihnen auftretenden hylotropen Formen verschieden, sonst aber identisch, so tritt in den Ausdruck für das Geschwindigkeitsverhältnis auch die Gleichgewichtsconstante der hylotropen Gruppe ein.

Der Zahlenwert des Geschwindigkeitsverhältnisses ist selbstverständlich davon unabhängig, ob man bei der Berechnung der ersten Reaction die Reaktionsgleichung I oder I' zugrunde legt. Die errechnete Geschwindigkeitsconstante ist entweder k_1 oder $k'_1 = k_1 \alpha$ (vergl. §. 6 a). K bleibt immer gleich $\frac{k_1}{k_2}$.

Dass dem §. 6 a entsprechende hylotrope Formen wie identische Molekelarten zu behandeln sind, ist auch im folgenden festzuhalten.

Ein Beispiel für diesen Fall folgt im §. 38 b.

§. 27. Im vorstehenden ist die Bedingung entwickelt worden, welcher die beiden Reaktionsgleichungen genügen müssen, damit ein constantes Geschwindigkeitsverhältnis entsprechend dem ersten, im §. 19 erwähnten Falle auftritt. Die Bedingung besteht in der Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen hinsichtlich der Molekelarten von veränderlicher Concentration.

Es ist nunmehr noch zu untersuchen, in welchen Fällen constante Geschwindigkeitsverhältnisse, entsprechend dem **zweiten** im §. 19 erwähnten Falle auftreten. Es muss also

$$(A_1 - \xi_1)^{n_1 - o_1} (A_2 - \xi_2)^{n_2 - o_2} \dots = \text{Const.} \quad 6)$$

sein, ohne dass $n_1 = o_1$, $n_2 = o_2 \dots$ ist.

In der Regel ist Gleichung 6) bei veränderlichem ξ nur erfüllbar, wenn Gleichungen von folgender Form gelten:

$$A_1 - \xi_1 = C_1 \varphi(t), \quad A_2 - \xi_2 = C_2 [\varphi(t)]^2 \text{ u. s. w.} \quad 7)$$

wo $\varphi(t)$ eine und dieselbe Function der Zeit ist, während die C und ν constant sind. Dann geht Gleichung 6) über in

$$C_1^{n_1-o_1} C_2^{n_2-o_2} \dots \varphi(t)^{(n_1-o_1)+\nu_2(n_2-o_2)+\dots} = \text{Const.}$$

Diese Gleichung wird erfüllt durch

$$(n_1-o_1)+\nu_2(n_2-o_2)+\nu_3(n_3-o_3)+\dots = 0. \quad 8)$$

Selbstverständlich können die Factoren der Gleichung 6) auch gruppenweise den Gleichungen 7) und 8) genügen, wodurch dann ebenfalls die Gleichung 6) befriedigt wird.

Auflösungen der Gleichung 8) sind immer möglich. Unter diese Lösungen gehören auch $n_1-o_1 = 0$ u. s. w., welcher Fall bereits im vorigen behandelt ist.

Lösungen wie $\nu_2 = 0$ bieten ebenfalls nichts Neues, da sie zu $A_2-\xi_2 = C_2$ führen, also angeben, dass die betreffende Molekelart von unveränderlicher Concentration ist, was bereits in §. 17 besprochen wurde.

In der Regel sind jedoch auch andere Lösungen möglich.

§. 28. Die Constanten C in den Gleichungen 7) können in folgender Weise ausgewertet werden.

Diese Gleichungen müssen für jedes t gelten. Für $t = 0$ ist $\xi_1 = \xi_2 = \dots = 0$, daher

$$C_1 = \frac{A_1}{\varphi(0)}, \quad C_2 = \frac{A_2}{[\varphi(0)]^{\nu_2}}, \quad C_3 = \frac{A_3}{[\varphi(0)]^{\nu_3}} \dots$$

Somit ist

$$A_1-\xi_1 = A_1 \frac{\varphi(t)}{\varphi(0)}, \quad A_2-\xi_2 = A_2 \left[\frac{\varphi(t)}{\varphi(0)} \right]^{\nu_2} \text{ u. s. w.} \quad 9)$$

Ferner

$$\xi_1 = A_1 \left\{ 1 - \frac{\varphi(t)}{\varphi(0)} \right\}, \quad \xi_2 = A_2 \left\{ 1 - \left[\frac{\varphi(t)}{\varphi(0)} \right]^{\nu_2} \right\} \text{ u. s. w.} \quad 10)$$

§. 29. Die Erfüllung der Gleichungen 8) und 9) ist hinreichend, um das Geschwindigkeitsverhältnis der beiden Reactionen constant zu machen.

Die Gleichungen 9) werden jedoch nur in verhältnismäßig seltenen Fällen erfüllt sein. Ich bin nicht in der Lage, die Formen von Reactionsgleichungen, bei denen die Gleichungen 9) zutreffen, systematisch zu entwickeln. Jedenfalls kommt es aber hier nicht nur (wie bei dem im §. 20 behandelten Falle)

auf die zwei Reaktionsgleichungen an, deren Geschwindigkeitsverhältnis constant sein soll, sondern auf alle daneben verlaufenden Reactionen, welche die Concentrationen (die ξ) der in den beiden betrachteten Geschwindigkeitsgleichungen vorkommenden Stoffe verändern.

§. 30. Es lässt sich jedoch leicht zeigen, dass eine nothwendige (aber noch nicht hinreichende) Bedingung für die Existenz einer die Gleichungen 9) befriedigenden Function $\varphi(t)$ in dem Stattfinden gewisser Beziehungen zwischen den in den Geschwindigkeitsgleichungen aller nach §. 29 zu berücksichtigenden Reactionen vorkommenden Constanten (Geschwindigkeitscoefficienten, Anfangsconcentrationen, Coefficienten der Reaktionsgleichungen) besteht.

Angenommen, es existiere eine Function $\varphi(t)$, welche die Gleichungen 9) erfüllt, so ergibt sich durch Differentiation der Gleichungen 10)

$$\frac{d\xi_1}{dt} = -A_1 \frac{\varphi'(t)}{\varphi(0)}, \quad \frac{d\xi_2}{dt} = -\nu_2 A_2 \left[\frac{\varphi(t)}{\varphi(0)} \right]^{\nu_2-1} \frac{\varphi'(t)}{\varphi(0)},$$

$$\frac{d\xi_3}{dt} = -\nu_3 A_3 \left[\frac{\varphi(t)}{\varphi(0)} \right]^{\nu_3-1} \frac{\varphi'(t)}{\varphi(0)} \text{ u. s. w.}$$

Daraus folgt

$$\frac{d\xi_2}{dt} : \frac{d\xi_1}{dt} = \frac{\nu_2 A_2}{A_1} \left[\frac{\varphi(t)}{\varphi(0)} \right]^{\nu_2-1}, \quad \frac{d\xi_3}{dt} : \frac{d\xi_1}{dt} = \frac{\nu_3 A_3}{A_1} \left[\frac{\varphi(t)}{\varphi(0)} \right]^{\nu_3-1} \text{ u. s. w.}$$

Diese Gleichungen müssen für jeden Wert von t gelten, daher auch für $t = 0$. Für diesen Fall gehen sie über in

$$\left(\frac{d\xi_2}{dt} : \frac{d\xi_1}{dt} \right)_{t=0} = \frac{\nu_2 A_2}{A_1}, \quad \left(\frac{d\xi_3}{dt} : \frac{d\xi_1}{dt} \right)_{t=0} = \frac{\nu_3 A_3}{A_1} \text{ u. s. w. 11)}$$

Für die gleichen Quotienten lassen sich aber Ausdrücke gewinnen, welche unabhängig von jeder besonderen Voraussetzung gültig sind.

Differenziert man die Gleichungen 2) (§. 4), so erhält man

$$\frac{d\xi_2}{dt} : \frac{d\xi_1}{dt} = \frac{(n_2 - \alpha_2) \frac{dx}{dt} + (o_2 - \beta_2) \frac{dy}{dt} + (p_2 - \gamma_2) \frac{dz}{dt} + \dots}{(n_1 - \alpha_1) \frac{dx}{dt} + (o_1 - \beta_1) \frac{dy}{dt} + (p_1 - \gamma_1) \frac{dz}{dt} + \dots}$$

u. s. w.

Aus den Gleichungen 3) (§. 6) ergeben sich die Werte, welche $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$... für $t = 0$ annehmen.

Man hat

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2} \dots$$

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0} = k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} \dots$$

.....

Daher ist

$$\left(\frac{d\xi_2}{dt} : \frac{d\xi_1}{dt}\right)_{t=0} = \frac{(n_2 - \alpha_2) k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2} \dots + (o_2 - \beta_2) k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} \dots + \dots}{(n_1 - \alpha_1) k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2} \dots + (o_1 - \beta_1) k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} \dots + \dots}$$

$$\left(\frac{d\xi_3}{dt} : \frac{d\xi_1}{dt}\right)_{t=0} = \frac{(n_3 - \alpha_3) k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2} \dots + (o_3 - \beta_3) k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} \dots + \dots}{(n_1 - \alpha_1) k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2} \dots + (o_1 - \beta_1) k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} \dots + \dots}$$

u. s. w.

Vergleicht man diese Ausdrücke mit den Gleichungen 11), so folgt, dass eine die Gleichungen 9) befriedigende Function $\varphi(t)$ nur existieren kann, wenn folgende Gleichungen erfüllt sind:

$$\left. \begin{aligned} v_2 &= \frac{(n_2 - \alpha_2) k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2-1} A_3^{n_3} \dots + (o_2 - \beta_2) k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2-1} A_3^{o_3} \dots + \dots}{(n_1 - \alpha_1) k_1 A_1^{n_1-1} A_2^{n_2} A_3^{n_3} \dots + (o_1 - \beta_1) k_2 A_1^{o_1-1} A_2^{o_2} A_3^{o_3} \dots + \dots} \\ v_3 &= \frac{(n_3 - \alpha_3) k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2} A_3^{n_3-1} \dots + (o_3 - \beta_3) k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} A_3^{o_3-1} \dots + \dots}{(n_1 - \alpha_1) k_1 A_1^{n_1-1} A_2^{n_2} A_3^{n_3} \dots + (o_1 - \beta_1) k_2 A_1^{o_1-1} A_2^{o_2} A_3^{o_3} \dots + \dots} \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Es müssen aber auch bei Erfüllung dieser Gleichungen nicht nothwendig die Gleichungen 9) befriedigt sein

Da zu den Gleichungen 12) noch die Gleichung 8) hinzutritt, hat man eine Gleichung mehr, als die Zahl der v beträgt. Durch Einsetzung der v -Werte aus 12) in 8) erhält man eine Gleichung, welche erfüllt sein muss, wenn die Geschwindigkeiten der Reactionen I und II in einem constanten Verhältnisse stehen sollen. Diese Gleichung drückt eine Beziehung zwischen den k , A , n , o ..., α , β ... aus und lautet

$$\begin{aligned}
 0 = & (n_1 - o_1) \left[(n_1 - \alpha_1) k_1 A_1^{n_1-1} A_2^{n_2} A_3^{n_3} \dots + \right. \\
 & \left. + (o_1 - \beta_1) k_2 A_1^{o_1-1} A_2^{o_2} A_3^{o_3} \dots + \dots \right] \\
 & + (n_2 - o_2) \left[(n_2 - \alpha_2) k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2-1} A_3^{n_3} \dots + \right. \\
 & \left. + (o_2 - \beta_2) k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2-1} A_3^{o_3} \dots + \dots \right] \\
 & + (n_3 - o_3) \left[(n_3 - \alpha_3) k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2} A_3^{n_3-1} \dots + \right. \\
 & \left. + (o_3 - \beta_3) k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} A_3^{o_3-1} \dots + \dots \right] \\
 & + \dots \dots \dots
 \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} 0 = \end{aligned}} \right\} \quad 13)$$

Bei Bildung des ersten Gliedes dieses Ausdruckes sind alle nebeneinander verlaufenden Reactionen zu berücksichtigen, welche die Menge von M_1 verändern, ebenso für das zweite Glied alle, welche die Menge von M_2 verändern u. s. w. Die Zahl der Glieder hängt dagegen nur von jenen Molekelarten ab, welche auf den linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen jener Reactionen vorkommen, zwischen denen das constante Geschwindigkeitsverhältnis bestehen soll und deren Concentration nicht unveränderlich ist. Die Gleichung schließt den Fall ein, dass die Bedingung des §. 27 für die Stoffgruppenweise erfüllt ist, ferner der Fall des §. 20.

Gleichung 13) muss immer erfüllt sein, wenn ein constantes Geschwindigkeitsverhältnis auftreten soll. Insbesondere bleibt sie auch dann eine hierfür nothwendige Bedingung, wenn ein constantes Geschwindigkeitsverhältnis möglich sein sollte, ohne dass Gleichung 7) erfüllt ist. Man kann sie nämlich ohne jede weitere Voraussetzung aus Gleichung 4) ableiten.

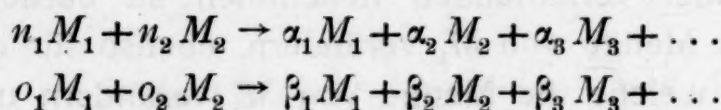
Nimmt man von Gleichung 4) den Logarithmus und differenziert die so erhaltene Gleichung, so bekommt man

$$0 = \frac{n_1 - o_1}{A_1 - \xi_1} \frac{d\xi_1}{dt} + \frac{n_2 - o_2}{A_2 - \xi_2} \frac{\xi_2 p}{dt} + \dots$$

Diese Gleichung muss für jedes t erfüllt sein, wenn ein constantes Umwandungsverhältnis auftreten soll. Setzt man in dieser Gleichung die Werte für $t = 0$ ein, so erhält man Gleichung 13) als nothwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für das Auftreten eines constanten Geschwindigkeitsverhältnisses bei beliebiger Form der Geschwindigkeitsgleichungen.

§. 31. Als Beispiel zu dem Besprochenen soll untersucht werden, wie die Reaktionsgleichungen beschaffen sein müssen, damit die Reaktionsgeschwindigkeiten bei beliebigen Anfangskonzentrationen in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse stehen, wenn nur zwei Reactionen stattfinden und die Zahl der auf den linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen vorkommenden Molekelarten im ganzen zwei ist. Die Geschwindigkeitsconstanten der beiden Reactionen sollen endliche Werte haben.

Die vollständigen Reaktionsgleichungen sind dann



§. 32. Nach §. 20 tritt ein constantes Geschwindigkeitsverhältnis auf, wenn $n_1 = o_1$ und $n_2 = o_2$ ist. Die Beschaffenheit der Reaktionspaare, welche dieser Bedingung genügen, ist bereits in §. 21 bis 26 erörtert worden.

Es kann aber auch ein constantes Geschwindigkeitsverhältnis entsprechend dem in §. 27 besprochenen Falle auftreten. Eine nothwendige, aber nicht hinreichende Bedingung dafür ist die Erfüllung der Gleichung 13) (§. 30).

Im vorliegenden Falle nimmt die Gleichung 13) die Form an

$$\begin{aligned} 0 = (n_1 - o_1) &[(n_1 - \alpha_1) k_1 A_1^{n_1-1} A_2^{n_2} + (o_1 - \beta_1) k_2 A_1^{o_1-1} A_2^{o_2}] \\ &+ (n_2 - o_2) [(n_2 - \alpha_2) k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2-1} + (o_2 - \beta_2) k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2-1}]. \end{aligned} \quad 14)$$

Von den Anfangskonzentrationen unabhängige Lösungen dieser Gleichung sind nur möglich, wenn entweder die vier Gleichungen

$$\begin{aligned} (n_1 - o_1)(n_1 - \alpha_1) &= 0, & (n_1 - o_1)(o_1 - \beta_1) &= 0, \\ (n_2 - o_2)(n_2 - \alpha_2) &= 0, & (n_2 - o_2)(o_2 - \beta_2) &= 0 \end{aligned} \quad 15)$$

erfüllt sind oder wenn nur ein Theil dieser Gleichungen erfüllt ist und aus den übrig bleibenden Gliedern der Gleichung 14) die A durch Nullwerden ihrer Exponenten herausfallen oder durch Division weggeschafft werden können.

In den Gleichungen 15) sind die dem §. 20 entsprechenden Lösungen ($n_1 = o_1$, $n_2 = o_2$) mitenthalten. Ist etwa n_1 von o_1

verschieden, so können die Gleichungen 15) nur durch $n_1 = \alpha_1$, $o_1 = \beta_1$ befriedigt werden. Dann ist der Stoff M_1 bei beiden Reactionen nur Katalysator, also von unveränderlicher Concentration; auch dieser Fall gehört unter §. 20, da die Molekelarten von unveränderlicher Concentration nicht berücksichtigt zu werden brauchen (§. 17). Die Lösung $n_1 - \alpha_1 = o_1 - \beta_1 = n_2 - \alpha_2 = o_2 - \beta_2 = 0$ hat keinen Sinn, da in diesem Falle überhaupt keine Reaction möglich ist.

§. 33. Dagegen erhält man neue Lösungen, wenn nur ein Theil der Gleichungen 15) erfüllt ist. Man überzeugt sich leicht, dass nur $n_1 - \alpha_1 = o_2 - \beta_2 = 0$ oder $o_1 - \beta_1 = n_2 - \alpha_2 = 0$ in Betracht kommt; diese beiden Fälle führen natürlich zur selben Form der Reaktionsgleichungen, da sie durch Vertauschung der gleichwertigen Indices 1 und 2 ineinander übergehen.

Setzt man $n_1 - \alpha_1 = o_2 - \beta_2 = 0$, so geht Gleichung 14) über in

$$0 = (n_1 - o_1)(o_1 - \beta_1)k_2 A_1^{o_1-1} A_2^{o_2} + (n_2 - o_2)(n_2 - \alpha_2)k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2-1}.$$

Aus dieser Gleichung lassen sich A_1 und A_2 wegschaffen, wenn man setzt $o_1 - 1 = n_1$ und $o_2 = n_2 - 1$.

Dann bleibt $0 = (n_1 - o_1)(o_1 - \beta_1)k_2 + (n_2 - o_2)(n_2 - \alpha_2)k_1$, woraus durch Einsetzung der Werte $o_1 = n_1 + 1$, $o_2 = n_2 - 1$ entsteht

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{n_1 + 1 - \beta_1}{n_2 - \alpha_2}. \quad 15 a)$$

Die vollständigen Reaktionsgleichungen lauten dann

- I. $n_1 M_1 + n_2 M_2 \rightarrow n_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \alpha_3 M_3 + \dots$
 II. $(n_1 + 1) M_1 + (n_2 - 1) M_2 \rightarrow \beta_1 M_1 + (n_2 - 1) M_2 + \beta_3 M_3 \dots$

In diesen Reaktionsgleichungen muss jedenfalls $n_2 > \alpha_2$ und $n_1 + 1 > \beta_1$ sein, da sonst überhaupt kein Stoff verbraucht würde.

Die gewöhnlichen Reaktionsgleichungen sind

- I. $(n_2 - \alpha_2) M_2 \rightarrow \alpha_3 M_3 + \dots$
 II. $(n_1 + 1 - \beta_1) M_1 \rightarrow \beta_3 M_3 + \dots$

Es handelt sich also um Reactionen, welche hinsichtlich der verschwindenden Stoffe völlig verschieden sind.

Wenn die vollständigen Reaktionsgleichungen die hier angegebene Form haben und wenn außerdem die Geschwindigkeitsconstanten in der durch Gleichung 15 a) angegebenen Beziehung stehen, so können bei beliebigen Anfangsconcentrationen die Reaktionsgeschwindigkeiten in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse stehen. Da aber die Bedingungen des §. 30 nur nothwendige, aber nicht hinreichende Bedingungen für das Auftreten eines constanten Geschwindigkeitsverhältnisses sind, ist noch zu prüfen, ob die Constanz dieses Verhältnisses hier wirklich zutrifft. Im vorliegenden Falle ist das Verhältniß der Reaktionsgeschwindigkeiten wirklich constant.

Die Geschwindigkeitsgleichungen sind nach §. 6

$$\frac{dx}{dt} = k_1(A_1 - \xi_1)^{n_1}(A_2 - \xi_2)^{n_2}$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(A_1 - \xi_1)^{n_1+1}(A_2 - \xi_2)^{n_2-1}.$$

Daher ist

$$\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{A_1 - \xi_1}{A_2 - \xi_2}. \quad 16)$$

Nach §. 4 ist $\xi_1 = (n_1 + 1 - \beta_1)y$, $\xi_2 = (n_2 - \alpha_2)x$.

Die Integration der Gleichung 16) gibt

$$\frac{1}{n_1 + 1 - \beta_1} \int \frac{A_1 - (n_1 + 1 - \beta_1)y}{A_1} = \frac{k_2}{k_1(n_2 - \alpha_2)} \int \frac{A_2 - (n_2 - \alpha_2)x}{A_2},$$

woraus folgt:

$$y = \frac{A_1}{n_1 + 1 - \beta_1} \left\{ 1 - \left[\frac{A_2 - (n_2 - \alpha_2)x}{A_2} \right]^{\frac{k_2(n_1 + 1 - \beta_1)}{k_1(n_2 - \alpha_2)}} \right\}.$$

Durch Einführung der durch die Gleichung 15 a) ausgedrückten Bedingung folgt

$$y = \frac{A_1}{n_1 + 1 - \beta_1} \left[1 - \frac{A_2 - (n_2 - \alpha_2)x}{A_2} \right] = \frac{(n_2 - \alpha_2) A_1 x}{(n_1 + 1 - \beta_1) A_2}.$$

Durch Einführung dieses Wertes von y in die Gleichung 16) erhält man $\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = \frac{k_2 A_1}{k_1 A_2}$. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten ist also in diesem Falle wirklich von der Zeit unabhängig. Mit Hilfe des für beliebige k -Werte giltigen Wertes von y würde man erhalten

$$\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{k_1} \frac{A_1 [A_2 - (n_2 - \alpha_2)x]^{\frac{k_2(n_1+1-\beta_1)}{k_1(n_2-\alpha_2)} - 1}}{A_2^{\frac{k_2(n_1+1-\beta_1)}{k_1(n_2-\alpha_2)}}}.$$

Man sieht sofort, dass die Erfüllung der Gleichung 15 a) für die Constanz des Geschwindigkeitsverhältnisses nothwendig ist.

Specielle Fälle sind beispielsweise

- | | | |
|-----|--|-----------------------|
| I. | $M_2 \rightarrow \alpha_3 M_3 + \dots$ | } für $k_1 = k_2$ |
| II. | $M_1 \rightarrow \beta_3 M_3 + \dots$ | |
| I. | $M_1 + M_2 \rightarrow M_1 + \alpha_3 M_3 + \dots$ | } für $k_1 = 2 k_2$. |
| II. | $2 M_1 \rightarrow \beta_3 M_3 + \dots$ | |

§. 34. Bei Reaktionsgleichungen von der im §. 31 angegebenen Form können außerdem constante Geschwindigkeitsverhältnisse bei bestimmten Werten der Anfangsconcentrationen auftreten. Ich beschränke mich darauf, ein Beispiel zu geben.

Es seien die vollständigen Reaktionsgleichungen

- | | |
|-----|---|
| I. | $M_1 + 2 M_2 \rightarrow \alpha_3 M_3 + \alpha_4 M_4 + \dots$ |
| II. | $2 M_1 + M_2 \rightarrow \beta_3 M_3 + \beta_4 M_4 + \dots$ |

Die Gleichung 13) geht über in

$$0 = k_1 A_2 (2 A_1 - A_2) + k_2 A_1 (A_1 - 2 A_2).$$

Dieser Gleichung kann u. a. durch $A_1 = A_2$, $k_1 = k_2$ genügt werden. Man hat

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x-2y)(A-2x-y)^2$$

und

$$\frac{dy}{dt} = k(A-x-2y)^2(A-2x-y).$$

Durch Integration von $\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = \frac{A-x-2y}{A-2x-y}$ erhält man $\int \frac{2/3 A-x-y}{(x-y)^3} = \infty$, woraus $y = x$ folgt. Die Gleichheit von x und y ergibt sich übrigens auch daraus, dass die Geschwindigkeitsgleichungen durch Vertauschung von x und y keine Veränderung erfahren. Es tritt also auch in diesem Falle ein constantes Geschwindigkeitsverhältnis $\left(\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = 1\right)$ auf.

Ein anderes Beispiel ist das zu einem Gleichgewichte führende Reaktionspaar $M_1 \rightarrow M_2$ und $M_2 \rightarrow M_1$. Aus Gleichung 13) folgt $k_1 A_1 = k_2 A_2$. Man erhält also das in diesem Falle selbstverständliche Resultat, dass ein constantes Geschwindigkeitsverhältnis nur auftritt, wenn die beiden Molekelarten von Anfang an in den dem Gleichgewichte entsprechenden Concentrationen da sind. Dann sind eben die Reaktionsgeschwindigkeiten gleich, ihr Verhältniss also eins.

§. 35. Dass die Erfüllung der Gleichung 13) keine hinreichende Bedingung für das Auftreten eines constanten Geschwindigkeitsverhältnisses ist, soll ebenfalls an einem Beispiele gezeigt werden.

Es sollen die Reactionen $2M_2 \rightarrow M_3$ und $M_1 \rightarrow M_4$ nebeneinander verlaufen.

Dann ist $\frac{dx}{dt} = k_1(A_2-2x)^2$ und $\frac{dy}{dt} = k_2(A_1-y)$, woraus durch Integration folgt

$$x = \frac{k_1 A_2^2 t}{2k_1 A_2 t + 1} \quad \text{und} \quad y = A_1(1 - e^{-k_2 t}).$$

Daher ist

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 A_2^2}{(2k_1 A_2 t + 1)^2}, \quad \frac{dy}{dt} = k_2 A_1 e^{-k_2 t}.$$

Die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten stehen auch dann nicht in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse, wenn man die durch Gleichung 13) gegebene Bedingung erfüllt.

Diese Bedingung ist im vorliegenden Falle $k_2 = 4k_1A_2$. Man erhält

$$\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = \frac{4A_1}{A_2} (2k_1A_2t + 1)^2 e^{-4k_1A_2t},$$

welcher Ausdruck von der Zeit abhängt.

Jedenfalls sind constante Verhältnisse zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten in der Regel nur zu erwarten, wenn die beiden Reactionen hinsichtlich der Stoffe von veränderlicher Concentration von gleicher Ordnung sind.

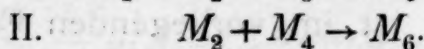
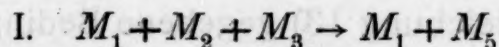
§. 36. Die in §. 27 bis 34 besprochenen Fälle von constanten Geschwindigkeitsverhältnissen unterscheiden sich wesentlich von den in §. 20 bis 26 behandelten. Bei letzteren ist das Geschwindigkeitsverhältnis gleich dem Verhältnisse der Geschwindigkeitsconstanten, wie in §. 20 erwähnt wurde. Bei ersteren dagegen ist das Geschwindigkeitsverhältnis auch von den Anfangsconcentrationen abhängig. Das ergibt sich unmittelbar aus Gleichung 5) (§. 16). Zum gleichen Resultate kommt man selbstverständlich auch, wenn man die Gleichung 4) (§. 16) mit Hilfe der Gleichungen 8) (§. 27) und 9) (§. 28) umformt.

Aus Gleichung 5) folgt auch, dass das Geschwindigkeitsverhältnis von den Concentrationen der Molekelarten von unveränderlicher Concentration (§. 17) abhängt, wenn für diese Molekelarten nicht die Bedingungen $o-n=0$ erfüllt sind.

Man kann daher sagen: Ein von den Anfangsconcentrationen und der Zeit unabhängiges endliches Verhältnis der Geschwindigkeiten zweier nebeneinander verlaufender Reactionen beweist immer die *Gleichheit* der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen.

§. 37. Ein endliches, von der Zeit unabhängiges Verhältnis der Geschwindigkeiten zweier nebeneinander verlaufenden Reactionen tritt auch auf, wenn *für einen Theil der Stoffe die Bedingung des §. 17, für einen anderen Theil die Bedingung des §. 20 (einschließlich §. 26 a) und für den Rest gruppenweise die Bedingung des §. 27* erfüllt ist.

Ein einfaches Beispiel dafür sind die vollständigen Reaktionsgleichungen



Der Stoff M_1 ist von unveränderlicher Concentration, da er nur an der Reaction I, und zwar nur als Katalysator betheiligt ist. Für M_2 ist die Bedingung $n_2 = o_2$ erfüllt. Ein constantes Geschwindigkeitsverhältnis ist möglich, wenn für M_3 und M_4 die Bedingung des §. 27 erfüllt ist. Zur Erfüllung dieser Bedingung ist die Befriedigung der Gleichung 13) erforderlich. Diese gibt im vorliegenden Falle $k_1 A_1 = k_2$. In der That tritt dann ein von der Zeit unabhängiges Geschwindigkeitsverhältnis auf.

Man hat

$$\frac{dx}{dt} = k_1 A_1 (A_2 - x - y)(A_3 - x)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 (A_2 - x - y)(A_4 - y).$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \frac{k_1 A_1 (A_3 - x)}{k_2 (A_4 - y)},$$

woraus durch Integration

$$x = A_3 \left[1 - \left(\frac{A_4 - y}{A_4} \right)^{\frac{k_1 A_1}{k_2}} \right]$$

folgt. Setzt man diesen Wert für x in das Geschwindigkeitsverhältnis ein, so erhält man

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \frac{k_1 A_1 (A_4 - y)^{\frac{k_1 A_1}{k_2} - 1}}{k_2 A_4^{\frac{k_1 A_1}{k_2}}}.$$

Man sieht, dass nur für $k_1 A_1 = k_2$ ein constantes Geschwindigkeitsverhältnis auftritt. Sein Wert ist

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \frac{k_1 A_1}{k_2 A_4}.$$

§. 38. Geben zwei Reactionen infolge Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen (§. 20) ein constantes Geschwindigkeitsverhältniss, so können *daneben* beliebige *andere Reactionen* stattfinden, ohne dass die Constanz gestört wird.

Dasselbe gilt auch, wenn an den beiden Reactionen Molekelarten von constanter Concentration betheiligt sind, vorausgesetzt, dass die weiteren Reactionen die Constanz der Concentration nicht aufheben. Das trifft insbesondere zu für Molekelarten, die in großem Überschusse vorhanden sind, ferner für jene, die an allen Reactionen nur als Katalysatoren betheiligt sind.

Im Falle des §. 27 dagegen werden die Bedingungen für das Auftreten eines constanten Geschwindigkeitsverhältnisses durch das *Hinzutreten weiterer Reactionen*, an denen theilweise dieselben Molekelarten betheiligt sind, *beeinflusst*, wenn diese Reactionen die Concentrationen jener Molekelarten ändern, welche die Geschwindigkeiten der beiden ersten Reactionen beeinflussen.

Beispielsweise gibt das Reaktionspaar $M_1 \rightarrow M_3$ und $M_2 \rightarrow M_4$ nach §. 33 für $k_1 = k_2$ ein constantes Geschwindigkeitsverhältniss. Findet daneben noch die Reaction $M_2 \rightarrow M_5$ statt, so wird die nothwendige und in diesem Falle auch hinreichende Bedingung für ein constantes Geschwindigkeitsverhältniss zwischen den beiden ersten Reactionen $k_1 = k_2 + k_3$.

Ist die dritte Reaction $M_5 \rightarrow M_2$, so liefert Gleichung 13) $k_1 = k_2 - \frac{A_5 k_3}{A_2}$. Diese Bedingung ist aber keine hinreichende Bedingung für das Auftreten eines constanten Geschwindigkeitsverhältnisses zwischen den beiden ersten Reactionen, wie man bei der Integration der Geschwindigkeitsgleichungen sieht.

Aus

$$\frac{dx}{dt} = k_1(A_1 - x)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(A_2 - y + z)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_3(A_5 - z)$$

folgt

$$x = A_1(1 - e^{-k_1 t})$$

$$y = A_2 + A_5 + \left(\frac{k_2 A_5}{k_2 - k_3} - A_2 - A_5 \right) e^{-k_2 t} - \frac{k_2 A_5}{k_2 - k_3} e^{-k_3 t}$$

$$z = A_5(1 - e^{-k_3 t}).$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{k_1 A_1} \left(A_2 - \frac{k_3 A_5}{k_2 - k_3} \right) e^{(k_1 - k_2)t} + \frac{k_2 k_3 A_5}{k_1 (k_2 - k_3) A_1} e^{(k_1 - k_3)t}.$$

Führt man die aus Gleichung 13) folgende Bedingung ein, so erhält man

$$\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = \frac{k_2 A_2}{A_1 (k_2 A_2 - k_3 A_5)} \left\{ \left(A_2 - \frac{k_3 A_5}{k_2 - k_3} \right) e^{\frac{-k_3 A_5 t}{A_2}} + \right. \\ \left. + \frac{k_3 A_5}{k_2 - k_3} e^{\frac{(k_2 - k_3) A_2 - k_3 A_5}{A_2} t} \right\}.$$

Dieser Ausdruck ist im allgemeinen nicht constant; die Gleichung 13) liefert daher im vorliegenden Falle keine hinreichende Bedingung für das Auftreten eines constanten Geschwindigkeitsverhältnisses. Wohl aber wird der Ausdruck constant in dem speciellen Falle $(k_2 - k_3) A_2 - k_3 A_5 = 0$. Die nothwendige und hinreichende Bedingung für das Auftreten eines constanten Geschwindigkeitsverhältnisses zwischen den beiden ersten Reactionen ist daher

$$k_3 A_5 = (k_2 - k_1) A_2 = (k_2 - k_3) A_2, \quad 16. a)$$

woraus $k_1 = k_3$ folgt.

Man erhält dann

$$\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = \frac{k_2 A_2}{k_3 A_1}.$$

Für $k_2 = k_3$ wird die allgemeine Formel für y unbestimmt. In diesem Falle hat man

$$y = A_2 + A_5 - (A_2 + A_5 + k_2 A_5 t) e^{-k_2 t}$$

$$\frac{dy}{dt} : \frac{dx}{dt} = \frac{k_2 (A_2 + k_2 A_5 t)}{k_1 A_1} e^{(k_1 - k_2) t}.$$

Letzterer Ausdruck kann für endliche k und A nicht constant werden. Dasselbe folgt aus Gleichung 16 a). Diese führt für $k_2 = k_3$ zu $A_5 = 0$, also zum Verschwinden der dritten Reaction.

§. 38 a. Von besonderer Wichtigkeit sind die Reactionen, an welchen Elektrolyte betheiligt sind. In solchen Fällen hat man neben den sonstigen Reactionen immer die *Reactions-paare, welche zum Gleichgewichte führen*. Ich will daher noch zwei vollständig durchgerechnete Beispiele geben, in welchen neben den beiden Reactionen, die auf constantes Geschwindigkeitsverhältniss untersucht werden sollen, noch ein zu einem Gleichgewichte führendes Reactionspaar angenommen wird.

Es seien zunächst die stattfindenden Reactionen I. $M_1 \rightarrow M_3$ II. $M_2 \rightarrow M_4$ III. $M_1 \rightarrow M_2$ IV. $M_2 \rightarrow M_1$. Die Veränderlichen der vier Reactionen seien x, y, z, u . Als nothwendige Bedingung für das Auftreten eines constanten Geschwindigkeitsverhältnisses zwischen den Reactionen I und II folgt aus Gleichung 13)

$$0 = k_1 - k_2 + k_3 \left(1 + \frac{A_1}{A_2}\right) - k_4 \left(1 + \frac{A_2}{A_1}\right). \quad 16 b)$$

Setzt man $z - u = v$, so sind die Geschwindigkeitsgleichungen

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A_1 - x - z + u) = k_1 (A_1 - x - v)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 (A_2 - y + z - u) = k_2 (A_2 - y + v)$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{dz}{dt} - \frac{du}{dt} = k_3 (A_1 - x - v) - k_4 (A_2 - y + v)$$

Setzt man

$$\Sigma k = k_1 + k_2 + k_3 + k_4$$

$$S = k_1 k_2 + k_1 k_4 + k_2 k_3$$

$$b = + \sqrt{\frac{(\Sigma k)^2}{4} - k_1 k_2 - k_1 k_4 - k_2 k_3}$$

$$\vartheta_1 = \frac{\Sigma k}{2} + \sqrt{\frac{(\Sigma k)^2}{4} - k_1 k_2 - k_1 k_4 - k_2 k_3}$$

$$\vartheta_2 = \frac{\Sigma k}{2} - \sqrt{\frac{(\Sigma k)^2}{4} - k_1 k_2 - k_1 k_4 - k_2 k_3}$$

$$T = (k_2 + k_4) A_1 + k_4 A_2,$$

so sind die Integrale der Differentialgleichungen

$$x = -(1 - e^{-\vartheta_1 t}) \frac{(T - A_1 \vartheta_1) k_1 \vartheta_2}{2bS} + (1 - e^{-\vartheta_2 t}) \frac{(T - A_1 \vartheta_2) k_1 \vartheta_1}{2bS}$$

$$y = \frac{k_2}{2bk_4 S} \{ (1 - e^{-\vartheta_1 t}) (T - A_1 \vartheta_1) [S - (k_1 + k_3) \vartheta_2] + \\ + (1 - e^{-\vartheta_2 t}) (T - A_1 \vartheta_2) [(k_1 + k_3) \vartheta_1 - S] \}$$

$$v = \frac{1}{2bS} \{ -(1 - e^{-\vartheta_1 t}) (T - A_1 \vartheta_1) (S - k_1 \vartheta_2) + \\ + (1 - e^{-\vartheta_2 t}) (T - A_1 \vartheta_2) (S - k_1 \vartheta_1) \}.$$

Hieraus folgt

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{2b} \{ -(T - A_1 \vartheta_1) e^{-\vartheta_1 t} + (T - A_1 \vartheta_2) e^{-\vartheta_2 t} \}$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_2}{2bk_4} \{ (T - A_1 \vartheta_1) (k_2 + k_4 - \vartheta_2) e^{-\vartheta_1 t} - \\ - (T - A_1 \vartheta_2) (k_2 + k_4 - \vartheta_1) e^{-\vartheta_2 t} \}.$$

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} =$$

$$= \frac{k_1 k_4}{k_2} \cdot \frac{-(T - A_1 \vartheta_1) + (T - A_1 \vartheta_2) e^{2bt}}{(T - A_1 \vartheta_1) (k_2 + k_4 - \vartheta_2) - (T - A_1 \vartheta_2) (k_2 + k_4 - \vartheta_1) e^{2bt}}.$$

Letzteren Ausdruck kann man auf eine etwas andere Form bringen, indem man Zähler und Nenner mit e^{-2bt} multipliziert.

Der aufgeschriebene Ausdruck wird von der Zeit unabhängig, wenn $T - A_1 \vartheta_2 = 0$. Aus dem durch Multiplication des Zählers und Nenners mit e^{-2bt} umgeformten Ausdrücke ergibt sich ferner, dass er auch für $T - A_1 \vartheta_1 = 0$ constant wird. Diese beiden Bedingungen für die Constanz des Geschwindigkeitsverhältnisses lassen sich auf die Form bringen

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{1}{k_4} \left(\frac{\Sigma k}{2} - k_2 - k_4 \mp b \right).$$

Denselben Ausdruck erhält man, wenn man Gleichung 16b) nach $\frac{A_2}{A_1}$ auflöst. Die aus Gleichung 13) folgende Bedingung für das Auftreten eines constanten Geschwindigkeitsverhältnisses ist daher im vorliegenden Falle nicht bloß eine notwendige, sondern auch eine hinreichende.

Eine besonders einfache Art, die Gleichung 16b) zu befriedigen, ist gegeben durch $k_1 = k_2$, $k_3 = k_4$, $A_1 = A_2$. Dann ist $x = y = A_1(1 - e^{-k_1 t})$, $v = 0$.

§. 38b. Verlaufen die Reactionen III und IV mit unendlich großer Geschwindigkeit, so liegt der Fall des §. 26a vor; die linken Seiten der Reaktionsgleichungen I und II sind als identisch zu betrachten. Sie enthalten nämlich hylotrope Formen, zwischen denen sich unendlich rasch ein Gleichgewicht herstellt. In diesem Falle muss nach §. 26a zwischen den Reactionen I und II für beliebige Werte der Geschwindigkeitsconstanten und Anfangsconcentrationen ein von der Zeit unabhängiges Geschwindigkeitsverhältnis auftreten.

Dass dies wirklich der Fall ist, sieht man, wenn man in der im vorigen Paragraphen gegebenen allgemeinen Gleichung für $\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt}$ k_3 und k_4 gleich unendlich setzt. Bezeichnet man die Gleichgewichtsconstante $\frac{k_3}{k_4}$ mit α , so wird

$$\Sigma k = k_4(\alpha + 1)$$

$$S = k_4(k_1 + k_2\alpha)$$

$$b = \frac{k_4(\alpha + 1)}{2}$$

$$\vartheta_1 = k_4(\alpha + 1)$$

$$\vartheta_2 = \frac{k_1 + k_2\alpha}{\alpha + 1}.$$

Dadurch wird

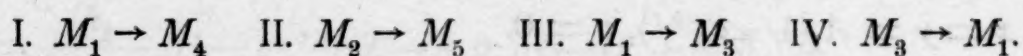
$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{\alpha A_1 - A_2 + (A_1 + A_2)e^{k_4(\alpha+1)t}}{A_2 - \alpha A_1 + \alpha(A_1 + A_2)e^{k_4(\alpha+1)t}} = \frac{\infty}{\infty}.$$

Bestimmt man den Wert dieses Ausdruckes durch Differentiation oder berücksichtigt man, dass $\kappa A_1 = A_2$, weil das Gleichgewicht sich unendlich rasch einstellt, so erhält man

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \frac{k_1}{k_2 \kappa}.$$

Gleichung 16b) gibt in diesem Falle die selbstverständliche Bedingung $\kappa A_1 = A_2$.

§. 38c. Es sollen nunmehr folgende Reactionen betrachtet werden:



Die Veränderlichen der vier Reactionen seien wieder x, y, z, u .

Als nothwendige Bedingung für das Auftreten eines constanten Geschwindigkeitsverhältnisses zwischen den Reactionen I und II ergibt sich aus Gleichung 13)

$$0 = k_1 - k_2 + k_3 - k_4 \frac{A_3}{A_1}. \quad 16c)$$

Die Geschwindigkeitsgleichungen sind

$$\frac{dx}{dt} = k_1(A_1 - x - v)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(A_2 - y)$$

$$\frac{dv}{dt} = k_3(A_1 - x - v) - k_4(A_3 + v),$$

wo $v = z - u$.

Führt man folgende Bezeichnungen ein:

$$\Sigma k = k_1 + k_3 + k_4$$

$$b = + \sqrt{\frac{(\Sigma k)^2}{4} - k_1 k_4}$$

$$\vartheta = \frac{\Sigma k}{2} + \sqrt{\frac{(\Sigma k)^2}{4} - k_1 k_4}$$

$$\vartheta = \frac{\Sigma k}{2} - \sqrt{\frac{(\Sigma k)^2}{4} - k_1 k_4}$$

$$\lambda = \frac{k_1}{\vartheta - k_3 - k_4}$$

$$\lambda' = \frac{k_1}{\vartheta' - k_3 - k_4},$$

so sind die Integrale der Differentialgleichungen

$$x = \frac{k_1 k_3}{2b} \left\{ - \frac{k_1 A_1 + \lambda (k_3 A_1 - k_4 A_3)}{\vartheta (\vartheta' - k_3 - k_4)} (1 - e^{-\vartheta t}) + \right. \\ \left. + \frac{k_1 A_1 + \lambda' (k_3 A_1 - k_4 A_3)}{\vartheta' (\vartheta - k_3 - k_4)} (1 - e^{-\vartheta' t}) \right\}$$

$$y = A_2 (1 - e^{-k_2 t})$$

$$v = \frac{k_3}{2b} \left\{ \frac{1}{\vartheta} [k_1 A_1 + \lambda (k_3 A_1 - k_4 A_3)] (1 - e^{-\vartheta t}) - \right. \\ \left. - \frac{1}{\vartheta'} [k_1 A_1 + \lambda' (k_3 A_1 - k_4 A_3)] (1 - e^{-\vartheta' t}) \right\}.$$

Hieraus folgt

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_3}{2b} \left\{ - \frac{k_1 A_1 + \lambda (k_3 A_1 - k_4 A_3)}{\vartheta' - k_3 - k_4} e^{-\vartheta t} + \right. \\ \left. + \frac{k_1 A_1 + \lambda' (k_3 A_1 - k_4 A_3)}{\vartheta - k_3 - k_4} e^{-\vartheta' t} \right\}$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 A_2 e^{-k_2 t}$$

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \frac{k_1}{2b k_2 A_2} \{ [A_1 (\vartheta - k_4) - k_4 A_3] e^{(k_2 - \vartheta) t} - \\ - [A_1 (\vartheta' - k_4) - k_4 A_3] e^{(k_2 - \vartheta') t} \}.$$

Dieser Ausdruck wird von der Zeit unabhängig für $k_2 = \vartheta$ und $A_1 (\vartheta - k_4) = k_4 A_3$ oder für $k_2 = \vartheta'$ und $A_1 (\vartheta' - k_4) = k_4 A_3$. Durch Einsetzung der Werte für ϑ und ϑ' gehen diese zwei Paare von Bedingungen über in

$$\left. \begin{aligned} k_2 &= \frac{\Sigma k}{2} \pm b \\ \text{und} \\ \frac{A_3}{A_1} &= \frac{1}{k_4} \left(\frac{\Sigma k}{2} \mp b - k_4 \right) \end{aligned} \right\} \quad 16d)$$

Man sieht, dass diese Bedingungen die Gleichung 16c) befriedigen, wie es sein muss. Aber diese Gleichung hat auch noch andere Lösungen, welche den Ausdruck für $\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt}$ nicht constant machen; sie ist also im vorliegenden Falle keine hinreichende Bedingung für die Unabhängigkeit des Geschwindigkeitsverhältnisses von der Zeit.

§. 38d. Nimmt man nun wieder an, dass die Reactionen III und IV mit unendlicher Geschwindigkeit verlaufen, so ist $k_3 = \infty$, $k_4 = \infty$. Setzt man $\frac{k_3}{k_4} = \alpha$, so wird

$$b = \frac{k_4(\alpha + 1)}{2}, \quad \vartheta = k_4(\alpha + 1), \quad \vartheta' = \frac{k_1}{\alpha + 1}.$$

Man erhält daher

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \frac{k_1(A_1 + A_3)}{k_2 A_2(\alpha + 1)} e^{\left(k_2 - \frac{k_1}{\alpha + 1}\right)t} = \frac{k_1 A_1}{k_2 A_2} e^{\left(k_2 - \frac{k_1}{\alpha + 1}\right)t},$$

da $A_3 = \alpha A_1$ ist.

Das Geschwindigkeitsverhältnis erhält im betrachteten Falle einen endlichen constanten Wert, wenn $k_2 = \frac{k_1}{\alpha + 1}$. Das folgt auch aus den durch Gleichung 16d) ausgedrückten Bedingungen. Denn diese gehen für $k_3 = k_4 = \infty$ über in

$$k_2 = \infty, \quad \frac{A_3}{A_1} = -1$$

oder

$$k_2 = \frac{k_1}{\alpha + 1}, \quad \frac{A_3}{A_1} = \alpha.$$

Das erste Paar von Bedingungen hat keinen chemischen Sinn, da die Anfangskonzentrationen wesentlich positive Größen sind, also $\frac{A_3}{A_1} = -1$ unmöglich ist. Das zweite Paar von Bedingungen entspricht der Folgerung, die sich aus der Formel für das Geschwindigkeitsverhältnis ergibt; denn $\frac{A_3}{A_1} = \alpha$ ist selbstverständlich, wenn k_3 und k_4 unendlich sind.

Die aus Gleichung 13) folgende Bedingung 16c) versagt für unendliche k_3 und k_4 , da sie dann nur zur selbstverständlichen Gleichgewichtsbedingung $\alpha = \frac{A_3}{A_1}$ führt.

§. 38e. Ähnlich wie im zuletzt besprochenen Falle versagt die Gleichung 13) immer, wenn *unendlich rasch sich einstellende Gleichgewichte* zu den in die Gleichung eintretenden Reactionen gehören. Man kann jedoch von der Gleichung 13) Gebrauch machen, wenn man entsprechend §. 6b die Gleichgewichtsbedingungen in die Geschwindigkeitsgleichungen der langsamer verlaufenden Reactionen einführt.

In dem im vorigen Paragraphen besprochenen Beispiele kann man die Reaktionsgleichungen III und IV ersetzen durch die Gleichgewichtsbedingung $\alpha(A_1 - \xi_1) = A_3 - \xi_3$. Nun sei $A_1 + A_3 = A$, wo A die Anfangskonzentration der gesamten hylotropen Gruppe bedeutet. Nach §. 5 ist ferner $\xi_1 + \xi_3 = x$, da $\xi_1 + \xi_3$ die Änderung der Gesamtkonzentration der hylotropen Gruppe bedeutet, welche von den Reactionen mit Gegenwirkungen nicht beeinflusst wird. Daher ist

$$A_1 - \xi_1 + A_3 - \xi_3 = A - x.$$

Durch Einführung der Gleichgewichtsbedingung folgt daraus

$$A_1 - \xi_1 = \frac{A - x}{\alpha + 1}.$$

Die Geschwindigkeitsgleichungen gehen über in

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{\alpha + 1} (A - x) \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dt} = k_2 (A_2 - y).$$

Beim Stattfinden der Reactionen I bis IV und unendlichen k_3 und k_4 haben daher $\frac{dx}{dt}$ und $\frac{dy}{dt}$ dieselben Werte, wie wenn lediglich die Reactionen $M \rightarrow M_4$ und $M_2 \rightarrow M_5$, und zwar mit den Geschwindigkeitsconstanten $\frac{k_1}{x+1}$ und k_2 eintreten.

M bedeutet darin eine einheitliche Molekelart, durch die man sich die hylotrope Gruppe $M_1 \rightleftharpoons M_3$ ersetzt denkt.

Auf dieses *fingierte* Reactionspar kann nunmehr die Gleichung 13) angewendet werden. Man erhält so als notwendige und hinreichende (vergl. §. 33) Bedingung für das Auftreten eines constanten Geschwindigkeitsverhältnisses $\frac{k_1}{x+1} = k_2$, also dieselbe Bedingung, welche sich im vorigen Paragraphen aus der Integration der den Reactionen I bis IV entsprechenden Differentialgleichungen ergeben hat.

Im Beispiele des §. 38b) hat man $x(A_1 - \xi_1) = A_2 - \xi_2$, $\xi_1 + \xi_2 = x + y$, $A_1 - \xi_1 + A_2 - \xi_2 = A - x - y$. Daraus folgt

$$A_1 - \xi_1 = \frac{1}{x+1} (A - x - y), \quad A_2 - \xi_2 = \frac{x}{x+1} (A - x - y).$$

Die Geschwindigkeitsgleichungen sind daher

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x+1} (A - x - y), \quad \frac{dy}{dt} = \frac{k_2 x}{x+1} (A - x - y),$$

woraus die nicht an besondere Bedingungen geknüpfte Constanz des Geschwindigkeitsverhältnisses ersichtlich ist.

Die Anwendung der Gleichung 13) ergibt in diesem Falle eine identisch befriedigte Gleichung. Denn den umgeformten Geschwindigkeitsgleichungen entsprechen die fingierten Reactionen $M \rightarrow M_4$ und $M \rightarrow M_5$ mit den Geschwindigkeitsconstanten $\frac{k_1}{x+1}$ und $\frac{k_2 x}{x+1}$. Für diese fingierten Reactionen wird $n_1 - o_1 = 0$; da nur ein Stoff zu berücksichtigen ist, werden also beide Seiten der Gleichung 13) Null.

V. Constante Concentrationen.

§. 39. Im §. 17 ist bereits erwähnt worden, dass eine Molekelart unter Umständen eine von der Zeit unabhängige Concentration haben kann, wenn sie bei einem Theile der nebeneinander verlaufenden Reactionen gebildet, bei einem anderen Theile verbraucht wird.

Die Bedingungen, unter welchen das eintritt, ergeben sich aus folgendem.

§. 40. Es soll die Concentration der Molekelart M_1 unveränderlich sein, obwohl sie an mehreren Reactionen derart betheiligt ist, dass die einzelnen Reactionen ihre Concentration verändern.

Dann muss für diese Molekelart ξ_1 (§. 4) unabhängig von der Zeit gleich Null sein. Nach Formel 2) ist daher

$$0 = (n_1 - \alpha_1)x + (o_1 - \beta_1)y + \dots$$

Diese Gleichung eignet sich nicht wohl zur Besprechung, da die x, y, \dots erst durch Integration der Geschwindigkeitsgleichungen als Functionen der Zeit dargestellt werden können.

Es muss aber auch $\frac{d\xi_1}{dt} = 0$ sein. Man erhält daher

$$0 = (n_1 - \alpha_1) \frac{dx}{dt} + (o_1 - \beta_1) \frac{dy}{dt} + \dots \quad 17)$$

Diese Gleichung kann durch $(n_1 - \alpha_1) = (o_1 - \beta_1) = \dots = 0$ befriedigt werden. Dann wirkt der Stoff M_1 nur als Katalysator; die stattfindenden Reactionen haben auf seine Concentration keinen Einfluss. Dieser Fall kommt hier nicht in Betracht.

§. 41. Es können aber auch die Gleichungen $n_1 = \alpha_1$ u. s. w. nur für einen Theil der Reactionen oder für gar keine erfüllt sein. Dann sind Reactionen vorhanden, welche die Concentration der Molekelart M_1 ändern. Damit die Concentration von M_1 trotzdem unveränderlich bleibt, muss die Gleichung 17) für jedes t erfüllt sein. Das trifft zu, wenn in den einzelnen Summanden dieselbe Zeitfunction vorkommt und nach Heraushebung dieser Function der Factor Null übrig bleibt.

Die Bedingung, dass in den einzelnen Summanden dieselbe Zeitfunction vorkommt, wird wiedergegeben durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K_2 \frac{dy}{dt} = K_3 \frac{dz}{dt} = \dots,$$

wo die K_2, K_3, \dots von der Zeit unabhängig sind. Es müssen also die Geschwindigkeiten jener Reactionen, welche die Concentration der Molekelart M_1 verändern, in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse stehen. Unter welchen Umständen das der Fall ist, wurde im Abschnitte IV besprochen.

Führt man diese Bedingung in die Gleichung 17) ein, so erhält man

$$0 = (n_1 - \alpha_1) + \frac{o_1 - \beta_1}{K_2} + \frac{p_1 - \gamma_1}{K_3} + \dots$$

Setzt man die Werte der K nach Gleichung 5) (§. 16) ein, so folgt

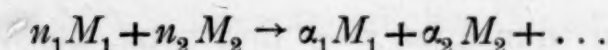
$$0 = (n_1 - \alpha_1) k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2} \dots + (o_1 - \beta_1) k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} \dots + \\ + (p_1 - \gamma_1) k_3 A_1^{p_1} A_2^{p_2} \dots + \dots \quad 18)$$

Die Concentration einer Molekelart ist also unveränderlich, obwohl sie von einzelnen der nebeneinander verlaufenden Reactionen verändert wird, wenn folgende zwei Bedingungen erfüllt sind:

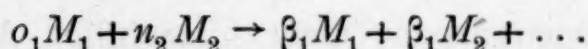
1. Zwischen jenen Reactionen, welche die Concentration der betreffenden Molekelart verändern, muss ein constantes Geschwindigkeitsverhältnis (entsprechend dem Abschnitte IV) bestehen.

2. Es muss die Gleichung 18) erfüllt sein, welche eine Beziehung zwischen den auf diese Molekelart bezüglichen Coefficienten in den Reaktionsgleichungen, ferner den Geschwindigkeitscoefficienten jener Reactionen, welche die Concentration dieser Molekelart verändern, und den in den Geschwindigkeitsgleichungen dieser Reactionen auftretenden Anfangsconcentrations ausdrückt.

§. 42. Es soll zunächst folgendes Beispiel untersucht werden. Zwischen den Reactionen



und



tritt gemäß §. 20 ein constantes Geschwindigkeitsverhältnis auf, wenn die Concentration von M_1 unveränderlich ist, da hinsichtlich der Stoffe von veränderlicher Concentration (in diesem Falle M_2) Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen besteht.

Es soll nun untersucht werden, unter welchen Umständen die Concentration von M_1 unveränderlich ist, wenn außer diesen beiden Reactionen nur solche Reactionen stattfinden, welche die Menge von M_1 nicht verändern.

Als Bedingung dafür folgt aus Gleichung 18)

$$0 = (n_1 - \alpha_1) k_1 A_1^{n_1} + (o_1 - \beta_1) k_2 A_1^{o_1},$$

da $A_2^{n_2}$ herausfällt. Anders geschrieben:

$$n_1 - \alpha_1 = (\beta_1 - o_1) \frac{k_2}{k_1} A_1^{o_1 - n_1}. \quad 19)$$

Diese Bedingung kann (was übrigens selbstverständlich ist) nur erfüllt werden, wenn $n_1 - \alpha_1$ und $o_1 - \beta_1$ verschiedenes Zeichen haben, wenn also M_1 bei der einen Reaction gebildet, bei der anderen verbraucht wird. Außerdem müssen $n_1 - \alpha_1$ und $o_1 - \beta_1$ ganze Zahlen sein.

Ein einfacher specieller Fall wird dargestellt durch die Reaktionsgleichungen $M_1 + 2M_2 \rightarrow M_3$ und $2M_2 \rightarrow M_1 + M_4$ für $k_2 = k_1$ und $A_1 = 1$. Diese Reaktionsgleichungen geben

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A_1 - x + y) (A_2 - 2x - 2y)^2$$

und

$$\frac{dy}{dt} = k_2 (A_2 - 2x - 2y)^2,$$

woraus folgt

$$x = \left(\frac{k_2}{k_1} - A_1 \right) \left(e^{\frac{-k_1}{k_2} y} - 1 \right) + y.$$

Bildet man nun $\xi_1 = x - y$ und setzt die Werte $k_1 = k_2$ und $A_1 = 1$ ein, so erhält man $\xi_1 = 0$.

Dieses Reactionspaar stellt hinsichtlich M_1 eine Folgewirkung dar; es ergibt sich also das interessante Resultat, dass es Folgewirkungen gibt, bei denen das Zwischenproduct von unveränderlicher Concentration ist.

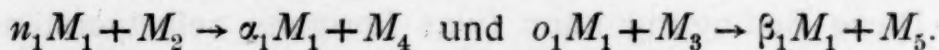
§. 43. Die durch die Gleichung 19) dargestellte Bedingung wird von den Anfangsconcentrationen völlig unabhängig, wenn $n_1 = o_1$ ist.

Das ist der Fall bei den Reaktionsgleichungen $M_1 + M_2 \rightarrow M_3$ und $M_1 + M_2 \rightarrow 2M_1 + M_4$. Beim Stattfinden dieses Reactionspaares hat M_1 eine unveränderliche Concentration, wenn $k_1 = k_2$, da dann Gleichung 19) erfüllt ist. Man sieht sofort, dass

$$\frac{d\xi_1}{dt} = \frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt} = 0$$

ist.

§. 44. Ein Beispiel, bei dem die Constanz der Geschwindigkeitsverhältnisse nach §. 27 ff. eintritt, ist folgendes. Die Reaktionsgleichungen seien



Die Geschwindigkeiten dieser beiden Reactionen können im allgemeinen nur dann in einem constanten Verhältnisse stehen, wenn gemäß Gleichung 13) (§. 30) die Bedingung erfüllt ist

$$0 = (n_1 - o_1) [(n_1 - \alpha_1) k_1 A_1^{n_1-1} A_2 + (o_1 - \beta_1) k_2 A_1^{o_1-1} A_3] + k_1 A_1^{n_1} - k_2 A_1^{o_1}. \quad 20)$$

Ist jedoch die Molekelart M_1 von unveränderlicher Concentration, so ist sie bei Anwendung der Gleichung 13) nicht zu berücksichtigen; es bleibt daher

$$k_1 A_1^{n_1} = k_2 A_1^{o_1} \dots \quad 21)$$

Durch Integration der Geschwindigkeitsgleichungen überzeugt man sich leicht, dass unter Voraussetzung unveränderlicher Concentrationen von M_1 und bei Erfüllung der Gleichung 21) ein constantes Geschwindigkeitsverhältnis auftritt.

Damit aber M_1 von unveränderlicher Concentration sei, ist gemäß Gleichung 18) (§. 41) erforderlich, dass

$$0 = (n_1 - \alpha_1)k_1 A_1^{n_1} A_2 + (o_1 - \beta_1)k_2 A_1^{o_1} A_3$$

sei.

(Man sieht, dass die Einführung dieser Bedingung in Gleichung 20) das erste Glied zum Verschwinden bringt. Der Fall des constanten Geschwindigkeitsverhältnisses bei unveränderlicher Concentration von M_1 ist daher ein specieller Fall des constanten Geschwindigkeitsverhältnisses bei veränderlicher Concentration von M_1 .)

Durch Einführung von 21) in die letzte Gleichung erhält man $(n_1 - \alpha_1)A_2 = (\beta_1 - o_1)A_3$. Ist diese Bedingung und die Gleichung 21) erfüllt, so ist die Concentration von M_1 constant.

§. 45. Das trifft unter anderem zu, wenn man setzt $A_2 = A_3$, $\alpha_1 = o_1 = 0$, $n_1 = \beta_1 = 1$. Die Reaktionsgleichungen sind dann $M_1 + M_2 \rightarrow M_4$ und $M_3 \rightarrow M_1 + M_5$. Bei diesem Reactionspaare ist also die Concentration von M_1 unveränderlich, wenn $A_2 = A_3$ und (gemäß Gleichung 21) $k_1 A_1 = k_2$. Man kann sich davon durch die allerdings etwas beschwerliche Integration der Geschwindigkeitsgleichungen überzeugen.

Man hat für dieses Reactionspar im allgemeinen

$$\frac{dx}{dt} = k(A_1 - x + y)(A_2 - x) \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dt} = k_2(A_3 - y).$$

Aus letzterer Differentialgleichung folgt $y = A_3(1 - e^{-k_2 t})$. Entwickelt man die Exponentialfunction in eine Reihe, so erhält man

$$y = A_3 \left(k_2 t - \frac{k_2^2 t^2}{2!} + \frac{k_2^3 t^3}{3!} - \dots \right).$$

Setzt man diesen Wert in die Gleichung für $\frac{dx}{dt}$ ein, so kann man die Integration durch Reihen ausführen.

Führt man die Bedingungen $A_2 = A_3$ und $k_1 A_1 = k_2$ ein, so erhält man

$$y = A_2 \left(k_1 A_1 t - \frac{k_1^2 A_1^2 t^2}{2!} + \frac{k_1^3 A_1^3 t^3}{3!} - \dots \right)$$

und

$$x = N_1 t + N_2 t^2 + N_3 t^3 + \dots,$$

wobei die Methode der unbestimmten Coefficienten für $N_1, N_2 \dots$ folgende Werte liefert:

$$N_1 = k_1 A_1 A_2$$

$$N_2 = -\frac{k_1^2 A_1^2 A_2}{2}$$

$$N_3 = \frac{k_1^3 A_1^3 A_2}{6}$$

.....

$$N_{m+1} = \frac{k_1}{m+1} \left[N_{m-1} N_1 + N_{m-2} N_2 + \dots + N_1 N_{m-1} - (A_1 + A_2) N_m \right. \\ \left. - k_1 A_1 A_2 N_{m-1} + \frac{k_1^2 A_1^2 A_2 N_{m-2}}{2!} - \dots + (-1)^{m-1} \frac{k_1^{m-1} A_1^{m-1} A_2 N_1}{(n-1)!} \right. \\ \left. + (-1)^{m-1} \frac{k_1^m A_1^m A_2^2}{n!} \right].$$

Indem man die ersten N ausrechnet, sieht man bald, dass sie nach der einfachen Gleichung $N_{m+1} = -\frac{k_1 A_1}{m+1} N_m$ gebildet sind.

Es ist daher $x = y$. Nun ist die Konzentrationsabnahme von M_1 gegeben durch $\xi_1 = x - y = 0$. Die Concentration von M_1 ist also unveränderlich.

§. 46. Ein ganz einfaches Beispiel ist ferner das bereits am Schlusse des §. 34 erwähnte Reactionspaar $M_1 \rightarrow M_2$ und $M_2 \rightarrow M_1$. Bei diesem tritt ein constantes Geschwindigkeitsverhältnis auf, wenn die Anfangsconcentrationen dem Gleichgewichte entsprechen ($k_1 A_1 = k_2 A_2$). Gleichung 18) führt zu derselben Bedingung. Es ist also die Concentration von M_1 (und ebenso von M_2) bei Erfüllung der Gleichung $k_1 A_1 = k_2 A_2$ unveränderlich, was in diesem Falle selbstverständlich ist.

§. 47. Die im vorstehenden entwickelten Bedingungen sind die einzigen, unter denen die Concentration der Molekelart M_1 unverändert bleibt, wenn ihre Concentration nur durch zwei Reactionen verändert wird. Dagegen muss ich es dahingestellt

sein lassen, ob das Auftreten eines constanten Geschwindigkeitsverhältnisses zwischen allen die Concentration von M_1 verändernden Reactionen nöthig ist, wenn ihre Zahl größer als zwei ist. Nur die Erfüllung der Gleichung 18) ist unter allen Umständen eine nothwendige Bedingung für das Auftreten einer unveränderlichen Concentration. Das ergibt sich aus folgendem.

Für das Auftreten einer unveränderlichen Concentration von M_1 ist die Erfüllung der Gleichung 17) für jedes t die nothwendige und hinreichende Bedingung. Nothwendig (aber nicht hinreichend) ist daher die Erfüllung der Gleichung 17) für $t = 0$. Setzt man in Gleichung 17) die Werte von $\frac{dx}{dt}$ u. s. w. für $t = 0$ ein, welche man erhält, wenn man in den Gleichungen 3) die ξ gleich Null setzt, so kommt man zur Gleichung 18), welche daher eine nothwendige Bedingung für das Auftreten einer unveränderlichen Concentration von M_1 ist. Neben Gleichung 18) muss aber noch eine Beziehung zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten bestehen.

Sind nur zwei Reactionen in Betracht zu ziehen, so folgt aus Gleichung 17) unmittelbar $\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = - \frac{o_1 - \beta_1}{n_1 - \alpha_1}$. Die Reaktionsgeschwindigkeiten müssen also in einem constanten Verhältnisse stehen.

Sind dagegen mehr als zwei Reactionen in Betracht zu ziehen, so können vielleicht auch andere Beziehungen zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten existieren, welche zu unveränderlichen Concentrationen führen. Die Untersuchung der Natur dieser Beziehungen muss ich Mathematikern überlassen.

Jedenfalls kann es sich nur um singuläre Fälle handeln. Zu ihrer Aufsuchung kann Gleichung 18) dienen, ähnlich wie Gleichung 13) zur Aufsuchung von Fällen mit constantem Geschwindigkeitsverhältnisse benützt werden kann.

§. 48. Bei Erfüllung der Gleichung 18) (§. 41) wird ein Glied der Gleichung 13) (§. 30) gleich Null. Wird daher die Gleichung 13) zum Aufsuchen von Reactionspaaren mit constantem Geschwindigkeitsverhältnisse benützt, so ist eine gesonderte Untersuchung, ob eine der beteiligten Molekelarten

gemäß den Bedingungen des Abschnittes V von unveränderlicher Concentration ist, nicht nöthig, obwohl Stoffe von constanter Concentration bei der Aufsuchung constanter Geschwindigkeitsverhältnisse außer Betracht zu bleiben haben (§. 17). Denn die auf derartige Stoffe von constanter Concentration bezüglichen Glieder fallen aus Gleichung 13) von selbst heraus, beziehungsweise die Gleichung zerfällt in zwei oder mehr Gleichungen, die zum Theile die Bedingungen für constante Concentrationen von Molekelarten ausdrücken.

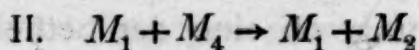
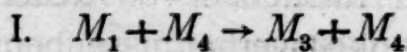
§. 49. In ähnlicher Weise, wie man ermitteln kann, unter welchen Umständen die Concentration einer Molekelart unveränderlich ist, kann man unter Berücksichtigung des §. 5 auch untersuchen, unter welchen Bedingungen die Concentration einer hylotropen Gruppe unveränderlich ist.

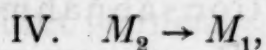
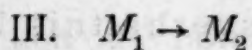
Eine nothwendige, aber nicht immer hinreichende Bedingung ist die Erfüllung einer der Gleichung 18) ähnlichen Gleichung, in welcher nur statt der Coefficienten $(n_1 - \alpha_1)$ u. s. w. Coefficienten von der Form $\left(\frac{n_1 - \alpha_1}{\nu_1} + \frac{n_{m+1} - \alpha_{m+1}}{\nu_{m+1}} \right)$ auftreten. Die ν und m haben dieselbe Bedeutung in §. 5.

Ist die abgeänderte Gleichung 18) erfüllt und bestehen außerdem zwischen jenen Reactionen, welche die Concentration der hylotropen Gruppe ändern, constante Geschwindigkeitsverhältnisse, so ist die Concentration der hylotropen Gruppe unveränderlich. Bezüglich der Frage, ob auch bei anderen Beziehungen zwischen den in Betracht kommenden Reactionsgeschwindigkeiten constante Concentrationen möglich sind, gilt das in §. 47 Gesagte.

Die zum Gleichgewichte zwischen den Molekelarten der hylotropen Gruppen führenden Reactionspaare ändern die Gesamtconcentration der hylotropen Gruppe nicht und gehören daher nicht zu den Reactionen, welche bei Aufsuchung der Bedingungen für unveränderliche Concentrationen hylotroper Gruppen zu berücksichtigen sind.

Ein einfaches Beispiel bieten die Reactionen





deren Veränderliche mit x, y, z, u berechnet werden sollen.

M_1 und M_2 sind die Molekelarten der hylotropen Gruppe. Die Gesamtconcentration der Gruppe wird dargestellt durch die Summe der Concentrationen von M_1 und M_2 .

Die Reactionen III und IV suchen zwischen diesen beiden Molekelarten ein Gleichgewicht herzustellen und ändern die Gesamtconcentration der hylotropen Gruppe nicht.

Dagegen ändern die Reactionen I und II die Gesamtconcentration der hylotropen Gruppe. Da nur zwei Reactionen in Betracht kommen, müssen diese in einem constanten Geschwindigkeitsverhältnisse stehen, wenn die Concentration der hylotropen Gruppe ($M_1 M_2$) unveränderlich sein soll. Das ist hier wegen Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen (§. 20) der Fall.

Außerdem muss die abgeänderte Gleichung 18) erfüllt sein; auch in diese Gleichung gehen nur die Reactionen I und II ein. v_1 und v_{m+1} sind gleich eins. Die Molekelart, welche in §. 5 den Index $m+1$ hatte, hat hier den Index 2. Man erhält also $0 = k_1 A_1 A_4 - k_2 A_1 A_4$ oder $k_1 = k_2$.

Unter diesen Umständen ist $x = y$. Da nun $\xi_1 = x + z - u$ und $\xi_2 = u - y - z$ ist, ist $\xi_1 + \xi_2 = 0$, daher die Gesamtconcentration der hylotropen Gruppe unveränderlich.

Befinden sich unter den Molekelarten Ionen, so ist zu berücksichtigen, dass nur jene Reaktionsgleichungen möglich sind, welche nicht das Auftreten freier elektrischer Ladungen bedingen (§. 1).

VI. Constante Umwandungsverhältnisse.

§. 50. Als »Umwandungsverhältnis« hat Skraup¹ in einem speciellen Falle das Verhältnis bezeichnet, in welchem ein Stoff durch zwei gleichzeitig verlaufende Reactionen verbraucht wird. Ich will im folgenden diesen Ausdruck in einer etwas allgemeineren Bedeutung gebrauchen.

¹ Monatshefte für Chemie, 20, 587 (1899).

Als Umwandlungsverhältnis bezeichne ich das Verhältnis der Concentrationsabnahmen zweier Stoffe, die im selben System durch Reactionen gebildet oder verbraucht werden, wobei Concentrationszunahmen als negative Concentrationsabnahmen zu behandeln sind. Die Umwandlungsverhältnisse werden also negativ sein, wenn einer der Stoffe gebildet, der andere verbraucht wird.

Die Frage, unter welchen Umständen Umwandlungsverhältnisse von der Zeit unabhängig sein können, ist wichtig geworden, seitdem Skraup in der erwähnten Arbeit das Auftreten eines constanten Umwandlungsverhältnisses bei der Cinchoninumlagerung dargethan hat.¹ Ich habe diese Frage durch die Aufstellung des folgenden Satzes zu beantworten gesucht:² »Ein von der Zeit unabhängiges Verhältnis zwischen den Mengen der durch zwei Reactionen erzeugten Producte beweist immer, dass Reactionen mit Nebenwirkungen vorliegen (da bei Gegenwirkungen und Folgewirkungen ein constantes Verhältnis unmöglich ist), und dass die Ausdrücke für die Geschwindigkeiten der beiden Reactionen sich nur durch einen von der Zeit unabhängigen Factor unterscheiden«.

Dieser Satz bedarf indes einer kleinen Einschränkung, wie ich bereits in der Abhandlung über die Umlagerung des Cinchonins erwähnt habe. Es war bisher kein Weg bekannt, um Fragen wie die nach den Bedingungen für das Auftreten eines constanten Umwandlungsverhältnisses systematisch zu untersuchen. Gerade darum empfand ich das Bedürfnis nach einem Schema, welches alle möglichen Reactionstypen als specielle Fälle in sich schließt. Nachdem ich das im Abschnitte I dieser Abhandlung gegebene Schema gefunden hatte, war es möglich, die Frage der constanten Umwandlungsverhältnisse systematisch zu behandeln. Im folgenden werden die Bedingungen für das Auftreten eines constanten Umwandlungsverhältnisses entwickelt. Die Erörterungen der Abschnitte IV

¹ Vergl. meine Abhandlung: »Über die Umlagerung des Cinchonins (ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung)«. Monatshefte für Chemie, 21, 385 (1900); Zeitschrift für physikal. Chemie, 34, 290.

² Zeitschrift für physikal. Chemie, 30, 599 (1899).

und V sind hauptsächlich als nothwendige Vorarbeiten für diesen Zweck durchgeführt worden.

§. 51. In den hier gewählten Bezeichnungen wird das Umwandlungsverhältnis zwischen den Molekelarten M_1 und M_2 ausgedrückt durch $\xi_1 : \xi_2$, da die ξ die Concentrationsabnahmen bedeuten (§. 4).

Ein von der Zeit unabhängiges Umwandlungsverhältnis wird daher dargestellt durch $\xi_1 : \xi_2 = C$, wo C von der Zeit unabhängig ist. Daraus folgt

$$\frac{d\xi_1}{dt} : \frac{d\xi_2}{dt} = C. \quad 22)$$

Beide Gleichungen sind immer gleichzeitig erfüllt. Denn die bei der Integration der Gleichung 22) auftretende willkürliche Constante ist im vorliegenden Falle Null, da für $t = 0$ ξ_1 und ξ_2 gleichzeitig Null werden. Die Erfüllung der Gleichung 22) ist daher die nothwendige und hinreichende Bedingung für das Auftreten eines von der Zeit unabhängigen Umwandlungsverhältnisses zwischen den Molekelarten M_1 und M_2 .

§. 52. Führt man in die Gleichung 22) die Werte der Differentialquotienten ein, welche sich durch Differentiation der Gleichungen 2) (§. 4) ergeben, so erhält man

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_1}{dt} : \frac{d\xi_2}{dt} &= \\ &= \frac{(n_1 - \alpha_1) \frac{dx}{dt} + (o_1 - \beta_1) \frac{dy}{dt} + (p_1 - \gamma_1) \frac{dz}{dt} + \dots}{(n_2 - \alpha_2) \frac{dx}{dt} + (o_2 - \beta_2) \frac{dy}{dt} + (p_2 - \gamma_2) \frac{dz}{dt} + \dots} = C. \quad 23) \end{aligned}$$

Wenn diese Gleichung erfüllt, also das Umwandlungsverhältnis von der Zeit unabhängig ist, so erhält man den Wert von C , indem man $t = 0$ setzt. Dann ist $x = y = \dots = 0$. Man erhält dann ebenso wie in §. 30

$$C = \frac{(n_1 - \alpha_1) k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2} \dots + (o_1 - \beta_1) k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} \dots + \dots}{(n_2 - \alpha_2) k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2} \dots + (o_2 - \beta_2) k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} \dots + \dots}. \quad 24)$$

§. 53. Soll das constante Umwandlungsverhältnis nicht zwischen zwei Molekelarten, sondern zwischen hylotropen Gruppen bestehen, so bekommt man Bedingungsgleichungen von derselben Form; nur treten statt der $(n_1 - \alpha_1)$ u. s. w. Coefficienten von der Form $\left(\frac{n_1 - \alpha_1}{\nu_1} + \frac{n_{m+1} - \alpha_{m+1}}{\nu_{m+1}} \right)$ u. s. w. auf, wie aus den in §. 5 gegebenen Erörterungen unmittelbar ersichtlich ist.

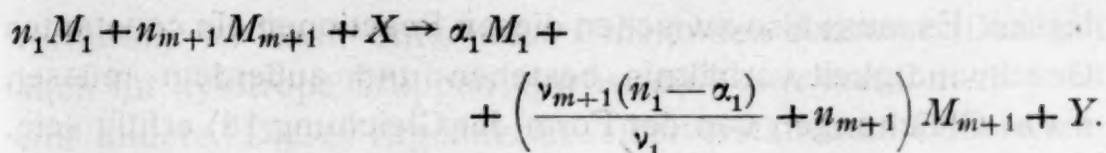
Die Reactionen mit Gegenwirkungen zwischen den Molekelarten der hylotropen Gruppen brauchen dabei nicht berücksichtigt zu werden, wie bereits in §. 5 nachgewiesen wurde.

Im folgenden wird die Untersuchung hauptsächlich für constante Umwandlungsverhältnisse zwischen Molekelarten durchgeführt. Die Betrachtungen gelten aber auch für hylotrope Formen, soweit es sich nicht um die in Gleichung 23) auftretenden Coefficienten $(n_1 - \alpha_1)$ u. s. w. handelt. Die entsprechenden Änderungen sind leicht durchzuführen.

§. 54. Der Vollständigkeit halber sei zuerst erwähnt, dass sich ein constantes *Umwandlungsverhältnis Null oder ∞* ergibt, wenn eines der $\frac{d\xi}{dt}$ Null oder ∞ wird.

Nullwerden eines $\frac{d\xi}{dt}$ bedeutet, dass eine der Molekelarten, auf welche sich das Umwandlungsverhältnis bezieht, keine Concentrationsveränderung erleidet. Das tritt ein, wenn diese Molekelart an den stattfindenden Reactionen nicht oder lediglich als Katalysator betheiligt ist (z. B. $n_1 = \alpha_1$, $\alpha_1 = \beta_1$ u. s. w.) oder wenn jene Reactionen, welche einzeln ihre Concentration ändern, gemäß Abschnitt V zusammen die Concentrationsänderung Null geben.

(Bei hylotropen Gruppen tritt das Nullwerden der gesamten Concentrationsänderung entweder nach Abschnitt V ein oder durch Erfüllung von Bedingungen der Form $\frac{n_1 - \alpha_1}{\nu_1} + \frac{n_{m+1} - \alpha_{m+1}}{\nu_{m+1}} = 0$. Letztere Bedingung ist für eine Reaction nicht bloß dann erfüllt, wenn die Molekelarten M_1 und M_{m+1} lediglich als Katalysatoren wirken, sondern auch bei Reactionsgleichungen von der Form



Beispiel: $M_1 + X \rightarrow M_{m+1} + Y$, wenn $\nu_1 = \nu_{m+1}$. Es ist unmittelbar ersichtlich, dass diese Reaction die Concentration der hylotropen Gruppe nicht ändert.)

Ein $\frac{d\xi}{dt}$ kann unendlich werden, wenn Reactionen vorhanden sind, welche die Concentration des betreffenden Stoffes vermindern und mit sehr großer Geschwindigkeit verlaufen. Dann tritt der Stoff überhaupt nicht auf, da er sofort weiter umgewandelt wird.

Verlaufen mehrere Reactionen mit sehr großer Geschwindigkeit, welche theils die Molekelart erzeugen, theils verbrauchen (wie bei elektrolytischen Dissociationen), so braucht $\frac{d\xi}{dt}$ selbstverständlich nicht ∞ zu werden.

Die Umwandlungsverhältnisse $\frac{0}{0}$ und $\frac{\infty}{\infty}$ sind ohne Interesse.

§. 55. Ein *endliches*, von der Zeit unabhängiges Verhältniss ergibt sich, wenn aus Gleichung 23) alle Functionen der Zeit herausfallen. Die in der Gleichung vorkommenden Zeitfunctionen sind die Geschwindigkeiten der nebeneinander verlaufenden Reactionen.

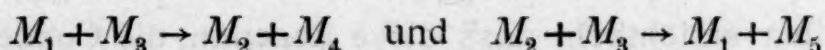
§. 56. Reactionen, welche die **Concentrations** der Stoffe M_1 und M_2 **nicht ändern**, haben auf das Umwandlungsverhältniss dieser Stoffe keinen Einfluss.

Damit eine einzelne Reaction aus der Gleichung 23) herausfällt, ist nothwendig, dass ihre Geschwindigkeit im Zähler und Nenner mit Null multipliciert ist. $\frac{dx}{dt}$ fällt heraus, wenn $n_1 - \alpha_1 = n_2 - \alpha_2 = 0$. Dann sind sowohl M_1 , als M_2 bei dieser Reaction nur Katalysatoren. (Bezüglich der Abänderung dieser zwei Bedingungen bei hylotropen Gruppen gilt dasselbe wie in §. 54.)

Es können aber auch Gruppen von Reactionen aus Gleichung 23) herausfallen, wenn sie die Concentrationen beider Stoffe (M_1 und M_2) gemäß Abschnitt V unverändert

lassen. Es muss also zwischen diesen Reactionen ein constantes Geschwindigkeitsverhältnis bestehen und außerdem müssen zwei Gleichungen von der Form der Gleichung 18) erfüllt sein.

Ein einfaches Beispiel sind die Reactionen



für $k_1 A_1 = k_2 A_2$. Unter dieser Bedingung lassen die beiden Reactionen die Concentrationen von M_1 und M_2 unverändert. Denn Gleichung 18) ergibt sowohl für die Unveränderlichkeit der Concentration von M_1 , als auch für die von M_2 diese Bedingung; die Constanz des Geschwindigkeitsverhältnisses der beiden Reactionen tritt aber bei unveränderlicher Concentration von M_1 und M_2 nach §. 20 ein, da der einzige, auf den linken Seiten der Reaktionsgleichungen auftretende Stoff von veränderlicher Concentration (M_3) in beiden Gleichungen denselben Coefficienten hat. Durch Integration der Geschwindigkeitsgleichungen überzeugt man sich leicht, dass in diesem Falle $x = y$ und demgemäß die Concentrationen von M_1 und M_2 unveränderlich sind. Diese beiden Reactionen kommen also bei $k_1 A_1 = k_2 A_2$ nicht in Betracht, wenn noch andere Reactionen die Concentrationen von M_1 und M_2 verändern und die Constanz des Umwandlungsverhältnisses für diese Molekelarten untersucht werden soll.

Man sieht, dass Reactionen, welche aus Gleichung 23) herausfallen, auch in Gleichung 24) verschwinden, also den Zahlenwert eines constanten Umwandlungsverhältnisses nicht beeinflussen.

§. 57. Wenn alle stattfindenden Reactionen unter §. 56 fallen, so ist die Concentration von M_1 und M_2 unveränderlich und das Umwandlungsverhältnis ist $\frac{0}{0}$. Von Interesse sind nur bestimmte und endliche Umwandlungsverhältnisse. Solche können nur auftreten, wenn nach Weglassung der dem §. 56 entsprechenden Reactionen noch andere übrig bleiben. Die Zahl der übrig bleibenden Reactionen kann **eins** oder **größer** sein.

§. 58. Bleibt nur **eine** Reaction übrig, so gehen Gleichung 23) und 24) über in $\frac{d\xi_1}{dt} : \frac{d\xi_2}{dt} = \frac{n_1 - \alpha_1}{n_2 - \alpha_2} = C$. Das Umwandlungs-

verhältnis ist dann unter allen Umständen constant. (Das gilt auch für hylotrope Gruppen; nur ist die Form von C nach §. 53 eine andere.) Dieses Ergebnis ist selbstverständlich. Denn wenn die Mengen zweier Stoffe durch eine einzige Reaction verändert werden, stehen die umgewandelten Mengen in einem stöchiometrischen, durch die Reaktionsgleichung angegebenen Verhältnisse.

§. 59. Bleibt nach Weglassung der unter §. 56 fallenden Reactionen **mehr als eine** Reaction übrig, so kann Gleichung 23) auf *zwei Arten* befriedigt werden: 1. wenn jedes Glied im Zähler und Nenner durch Division mit $\frac{dx}{dt}$ constant wird; 2. wenn Zähler und Nenner die Form besitzen

$$\left(\frac{dx}{dt} + \mu_2 \frac{dy}{dt} + \dots \right) \times \text{Const.},$$

wo μ_2 u. s. w. im Zähler und Nenner dieselben Werte haben.

Sind mehr als zwei Reactionen zu berücksichtigen, so sind auch Lösungen denkbar, welche unter keine der beiden Arten fallen.

§. 60. Die im vorigen Paragraphen erwähnte **erste** Art, die Gleichung 23) zu befriedigen, führt auf

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = K_1, \quad \frac{dx}{dt} : \frac{dz}{dt} = K_2 \text{ u. s. w.},$$

wo $K_1, K_2 \dots$ Constante sind. Unter welchen Umständen diese Bedingungen erfüllt sind, ist in Abschnitt IV besprochen worden.

Man kommt also zu folgendem Satze: Ein constantes Umwandungsverhältnis zwischen zwei Stoffen tritt auf, wenn zwischen sämtlichen Reactionen, welche nicht einzeln oder gruppenweise die Concentration beider Stoffe unverändert lassen, constante Geschwindigkeitsverhältnisse bestehen.

Wenn daher die Geschwindigkeitsverhältnisse zweier oder mehrerer neben einander verlaufender Reactionen von der Zeit unabhängig sind, so sind auch die Umwandungsverhältnisse aller jener Stoffe von der Zeit unabhängig, deren Concentrationsänderungen lediglich von den Reactionen mit constanten Geschwindigkeitsverhältnissen abhängen.

Die in den §. 20 bis 37 gegebenen Beispiele von Reaktionspaaren mit constantem Geschwindigkeitsverhältnisse sind daher sämtlich zugleich auch Beispiele für constante Umwandlungsverhältnisse zwischen allen in ihnen vorkommenden Molekelarten, wenn daneben keine anderen auf diese Molekelarten bezüglichen Reactionen stattfinden.

Bei jenen Reaktionspaaren, welche ein constantes Geschwindigkeitsverhältnis infolge Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen haben (§. 20 bis 26), wird das constante Umwandlungsverhältnis zwischen zwei Molekelarten in keiner Weise gestört durch andere daneben verlaufende Reactionen, wenn letztere in ihrer Gesamtheit auf die Concentrationsänderungen der beiden Molekelarten ohne Einfluss sind (§. 56), da das constante Geschwindigkeitsverhältnis hiedurch nicht berührt wird.

Beispiel: Finden nur die Reactionen $M_1 + M_2 \rightarrow M_3$ und $M_1 + M_2 \rightarrow M_4$ statt, so treten zwischen allen vier Stoffen constante Umwandlungsverhältnisse auf. Das Hinzutreten der Reaction $M_2 \rightarrow M_5$ stört zwar die constanten Umwandlungsverhältnisse, an denen M_2 beteiligt ist, aber nicht jene zwischen M_1 , M_3 und M_4 .

Wenn dagegen die Constanz des Geschwindigkeitsverhältnisses gemäß §. 37 eintritt, sind weitere daneben verlaufende Reactionen nur dann ohne Einfluss, wenn sie auf die Concentrationsänderungen sämtlicher auf den linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen des betrachteten Reaktionspaares vorkommenden Molekelarten ohne Einfluss sind; anderenfalls ändern sich die Bedingungen für das constante Geschwindigkeitsverhältnis (§. 38) und demgemäß auch die Bedingungen für das constante Umwandlungsverhältnis.

§. 61. Der Wert des constanten Umwandlungsverhältnisses ist durch Gleichung 24) (§. 52) gegeben. Man sieht, dass er im allgemeinen von den Anfangsconcentrationen abhängt.

Das Umwandlungsverhältnis ist jedoch von den Anfangsconcentrationen unabhängig, wenn es dadurch constant wird, dass die Geschwindigkeitsverhältnisse zwischen jenen Reactionen, welche weder die Concentrationen der beiden Molekelarten (einzeln oder gruppenweise) unverändert lassen

und daher das Umwandlungsverhältnis überhaupt nicht beeinflussen (§. 56), noch die Anfangsgeschwindigkeit Null haben und daher in der Gleichung 24) überhaupt nicht auftreten, infolge Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen (§. 20) constant werden.

Dann ist $n_1 = o_1 = p_1 = \dots$ und $n_2 = o_2 = p_2 = \dots$. Zähler und Nenner lassen sich durch $A_1^{n_1} A_2^{n_2} \dots$ dividieren und man erhält

$$C = \frac{(n_1 - \alpha_1)k_1 + (n_1 - \beta_1)k_2 + \dots}{(n_2 - \alpha_2)k_1 + (n_2 - \beta_2)k_2 + \dots} \quad 25)$$

(Handelt es sich um hylotrope Gruppen, so treten wieder die in §. 53 erwähnten Coefficienten auf.)

Besteht Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen nur hinsichtlich der Stoffe von veränderlicher Concentration, nicht aber hinsichtlich daneben vorhandener Molekelarten von constanter Concentration, so tritt ebenfalls ein constantes Umwandlungsverhältnis auf, welches jedoch von den constanten Concentrationen abhängt.

Ist für eine einzelne Molekelart die Bedingung $n_1 = o_1 = p_1 = \dots$ erfüllt, so fällt ihre Anfangsconcentration aus Gleichung 24) heraus.

Hat man daher ein constantes Umwandlungsverhältnis beobachtet, welches nicht stöchiometrischer Art ist (§. 58, 62), so kann man durch Abänderung der Anfangsconcentrationen einzelner Molekelarten ermitteln, ob diese Molekelarten auf den linken Seiten jener vollständigen Reaktionsgleichungen, welche weder die Anfangsgeschwindigkeit Null haben, noch die Concentrationen der Molekelarten mit constantem Umwandlungsverhältnisse unverändert lassen, mit gleichen Coefficienten vorkommen oder nicht. Durch derartige Ermittlungen kann die Verwertung eines constanten Umwandlungsverhältnisses für die Feststellung der Natur der stattfindenden Reactionen sehr erleichtert werden. Ein von sämtlichen Anfangsconcentrationen und der Zeit unabhängiges Umwandlungsverhältnis zwischen zwei Molekelarten, welches nicht ein stöchiometrisches

ist, beweist die Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen aller Reactionen, welche die Mengen der zwei Molekelarten verändern und nicht die Anfangsgeschwindigkeit Null haben. Als Reactionen, welche die Concentrationen nicht ändern, sind auch solche zu betrachten, bei denen die entsprechenden Concentrationsänderungen sich gruppenweise aufheben. Die Anfangsgeschwindigkeit Null haben Reactionen, zu deren Eintritt die Gegenwart von Stoffen erforderlich ist, welche am Anfange nicht da sind, sondern erst während der Reaction gebildet werden. (Solche Reactionen können nicht nach §. 60, wohl aber nach §. 68 mit dem constanten Umwandlungsverhältnisse verträglich sein.)

Eine Einschränkung erleidet der besprochene Schluss von dem von den Anfangsconcentrationen unabhängigen Umwandlungsverhältnisse auf die Form der Reaktionsgleichungen nur für Molekelarten, die mit anderen in einem sehr rasch sich einstellenden Gleichgewichte stehen. Nach §. 6a und 26a kann in diesem Falle die eine hylotrope Gruppe durch die andere ersetzt werden, ohne dass das constante Umwandlungsverhältnis gestört wird.

§. 62. Es soll nunmehr die **zweite** im §. 59 erwähnte Möglichkeit für das Auftreten eines constanten Umwandlungsverhältnisses erörtert werden.

Enthalten Zähler und Nenner des Bruches in Gleichung 23) den Factor $\left(\frac{dx}{dt} + \mu_2 \frac{dy}{dt} + \mu_3 \frac{dz}{dt} + \dots\right)$ multipliciert mit constanten Größen, so hat man

$$\frac{\frac{d\xi_1}{dt} \cdot \frac{d\xi_2}{dt}}{\frac{d\xi_1}{dt} \cdot \frac{d\xi_2}{dt}} = \frac{K_1 \frac{dx}{dt} + K_1 \mu_2 \frac{dy}{dt} + K_1 \mu_3 \frac{dz}{dt} + \dots}{K_2 \frac{dx}{dt} + K_2 \mu_2 \frac{dy}{dt} + K_2 \mu_3 \frac{dz}{dt} + \dots} = \frac{K_1}{K_2} = C. \quad 26)$$

Da die Gleichung 23) allgemein giltig ist, ist Gleichung 26) nur möglich, wenn folgende Gleichungen gelten

$$K_1 = n_1 - \alpha_1 = \frac{o_1 - \beta_1}{\mu_2} = \frac{p_1 - \gamma_1}{\mu_3} = \dots$$

$$K_2 = n_2 - \alpha_2 = \frac{o_2 - \beta_2}{\mu_2} = \frac{p_2 - \gamma_2}{\mu_3} = \dots$$

Daraus folgt

$$C = \frac{K_1}{K_2} = \frac{n_1 - \alpha_1}{n_2 - \alpha_2} = \frac{o_1 - \beta_1}{o_2 - \beta_2} = \frac{p_1 - \gamma_1}{p_2 - \gamma_2} = \dots \quad 27)$$

Nun bedeutet $n_1 - \alpha_1$ die Anzahl der nach der Reaktionsgleichung I verschwindenden Molekeln von M_1 , wobei gebildete Molekeln als negativ verschwindende zu betrachten sind. Die gleiche Bedeutung hat $o_1 - \beta_1$ hinsichtlich des Stoffes M_1 und der Reaction II, $n_2 - \alpha_2$ hinsichtlich des Stoffes M_2 und der Reaction I u. s. w.

Die Gleichung 27) sagt also: Ein constantes Umwandlungsverhältnis zwischen den Molekelarten M_1 und M_2 tritt auf, wenn beide Molekelarten durch sämtliche Reactionen, welche ihre Concentrationen nicht (einzeln oder gruppenweise) unverändert lassen, in demselben stöchiometrischen Verhältnisse aufgebraucht oder gebildet werden.

(Hinsichtlich hylotroper Gruppen ist wieder auf §. 53 zu verweisen.)

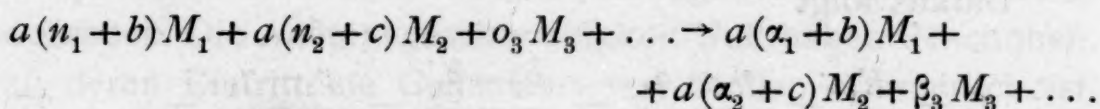
§. 63. Da Bildung als negativer Aufbrauch zu betrachten ist, tritt das constante Umwandlungsverhältnis auch dann auf, wenn die beiden Molekelarten bei einer Reaction gebildet, bei einer anderen in demselben stöchiometrischen Verhältnisse verbraucht werden, oder wenn bei einer Reaction der Stoff M_1 in den Stoff M_2 , bei einer anderen umgekehrt M_2 in M_1 in demselben stöchiometrischen Verhältnisse umgewandelt wird.

§. 64. Da in Gleichung 26) die Reaktionsgeschwindigkeiten völlig willkürlich bleiben und außerdem nur die auf die Molekelarten M_1 und M_2 bezüglichen Coefficienten der Reaktionsgleichungen auftreten, können neben den Molekelarten M_1 und M_2 beliebige andere Molekelarten mit beliebigen Coefficienten in den Reaktionsgleichungen auftreten, ohne dass das constante Umwandlungsverhältnis gestört wird.

§. 65. Ein Beispiel für constantes Umwandlungsverhältnis nach §. 62 bietet das Reactionspaar

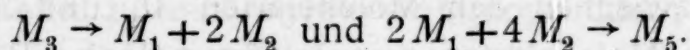


und

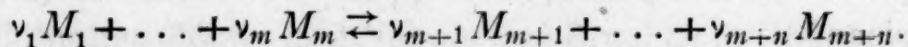


Das Umwandlungsverhältnis ist für die Molekelarten M_1 und M_2 und nur für diese von der Zeit unabhängig, wenn nicht etwa auch die $n_3, n_4, \dots, o_3, o_4, \dots, \alpha_3, \dots, \beta_3, \dots$ der Bedingung 27) genügen. Gemäß §. 64 hindern beliebige Werte von $n_3, o_3, \alpha_3, \beta_3$ u. s. w. die Constanz des Umwandlungsverhältnisses für M_1 und M_2 nicht.

Der erste im §. 63 erwähnte Fall liegt beispielsweise für die Molekelarten M_1 und M_2 vor bei den Reaktionsgleichungen



Der zweite Fall des §. 63 liegt bei allen Gegenwirkungen vor, und zwar hinsichtlich aller beteiligten Molekelarten. Das allgemeine Schema für Gegenwirkungen ist



Für jede Molekelart wird $n_a = \beta_a, \alpha_a = o_a$, wobei außerdem eines der beiden Coefficientenpaare Null ist. Gleichung 27) geht daher über in die Identität

$$\frac{n_a - \alpha_a}{n_b - \alpha_b} = \frac{\alpha_a - n_a}{\alpha_b - n_b}.$$

Durch das Hinzutreten weiterer Reactionen von anderer Beschaffenheit hört die Constanz des Umwandlungsverhältnisses bei allen angeführten Beispielen auf.

§. 66. Das constante Umwandlungsverhältnis nach §. 62 stellt eine rein stöchiometrische Beziehung dar, wie aus Gleichung 27) unmittelbar ersichtlich ist, und gleicht daher dem im §. 58 besprochenen Falle.

§. 67. Haben nur *zwei* Reactionen auf das Umwandlungsverhältnis Einfluss, so sind die in den §§. 60 bis 61 und 62 bis 66 besprochenen Fälle die *einzigsten*, in denen das Verhältnis von der Zeit unabhängig wird.

Bei zwei Reactionen folgt nämlich aus Gleichung 23)

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = - \frac{(o_1 - \beta_1) - C(o_2 - \beta_2)}{(n_1 - \alpha_1) - C(n_2 - \alpha_2)}.$$

Soll nun C constant sein, so muss auch das Geschwindigkeitsverhältnis constant sein (Fall des §. 60), außer wenn die rechte Seite der Gleichung den unbestimmten Wert $\frac{0}{0}$ annimmt.

Dann ist aber $C = \frac{o_1 - \beta_1}{o_2 - \beta_2} = \frac{n_1 - \alpha_1}{n_2 - \alpha_2}$, entsprechend §. 62.

Dasselbe gilt auch für Umwandlungsverhältnisse hydropischer Gruppen.

§. 68. Haben *drei oder mehr* Reactionen auf das Umwandlungsverhältnis Einfluss, so ist die Möglichkeit von constanten Umwandlungsverhältnissen, welche weder dem §. 60, noch dem §. 62 entsprechen, nicht ausgeschlossen. Einen näheren Einblick bekommt man in folgender Weise.

Aus Gleichung 22) folgt durch Differentiation als notwendige und hinreichende Bedingung für ein constantes endliches Umwandlungsverhältnis

$$\left(\frac{d^2 \xi_1}{dt^2} : \frac{d \xi_1}{dt} \right) - \left(\frac{d^2 \xi_2}{dt^2} : \frac{d \xi_2}{dt} \right) = 0$$

oder

$$\frac{d \xi_2}{dt} \cdot \frac{d^2 \xi_1}{dt^2} - \frac{d \xi_1}{dt} \cdot \frac{d^2 \xi_2}{dt^2} = 0. \quad (28)$$

Führt man in diese Gleichung die aus den Gleichungen 2) folgenden Werte der Differentialquotienten ein, so erhält man nach gehörigem Ordnen, wobei die Glieder mit $\frac{dx}{dt} \cdot \frac{d^2 x}{dt^2}$ herausfallen:

$$\begin{aligned}
& [(n_1 - \alpha_1)(o_2 - \beta_2) - (n_2 - \alpha_2)(o_1 - \beta_1)] \left[\frac{dy}{dt} \cdot \frac{d^2x}{dt^2} - \frac{dx}{dt} \cdot \frac{d^2y}{dt^2} \right] \\
& + [(n_1 - \alpha_1)(p_2 - \gamma_2) - (n_2 - \alpha_2)(p_1 - \gamma_1)] \left[\frac{dz}{dt} \cdot \frac{d^2x}{dt^2} - \frac{dx}{dt} \cdot \frac{d^2z}{dt^2} \right] \\
& + \dots = 0 \quad 29)
\end{aligned}$$

Die linke Seite dieser Gleichung enthält so viele Summanden, als man Reactionspaare bilden kann, also bei n Reactionen $\frac{n(n-1)}{2}$ Glieder. Auch diese Gleichung ist eine nothwendige und hinreichende Bedingung für das Auftreten eines constanten Umwandungsverhältnisses zwischen den Molekelarten M_1 und M_2 .

§. 69. Gleichung 29) kann erstens dadurch befriedigt werden, dass jeder einzelne Summand Null wird. Letzteres kann geschehen, indem entweder alle Factoren von der Form $[(n_1 - \alpha_1)(o_2 - \beta_2) - (n_2 - \alpha_2)(o_1 - \beta_1)]$ oder alle Factoren von der Form $\left[\frac{dy}{dt} \cdot \frac{d^2x}{dt^2} - \frac{dx}{dt} \cdot \frac{d^2y}{dt^2} \right]$ Null werden. Der erste Fall entspricht dem §. 62, der zweite dem §. 60, da aus

$$\frac{dy}{dt} \cdot \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{d^2y}{dt^2}$$

folgt

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \text{Const.}$$

Das Nullwerden der einzelnen Summanden erfordert die Erfüllung von $\frac{n(n-1)}{2}$ Gleichungen, die aber nicht voneinander unabhängig sind, sondern aus den $n-1$ Gleichungen folgen, die sich nach §. 60 oder 62 ergeben.

§. 70. Es ist nicht möglich, die Gleichung 29) in der Weise zu befriedigen, dass ein Theil der Summanden ausschließlich nach §. 60, der Rest ausschließlich nach §. 62 Null wird; vielmehr muss entweder §. 60 oder §. 62 für alle Reactionen zutreffen.

Um das einzusehen, denke man sich aus den stattfindenden Reactionen vier herausgegriffen, etwa die Reactionen I, II, III und IV. Für das Reactionspar I, II sei nur die Bedingung des §. 60, für III, IV nur die Bedingung des §. 62 erfüllt. Eine der beiden Bedingungen muss aber auch für die Reactionspaare I, III, I, IV, II, III und II, IV erfüllt sein. Nimmt man an, dass für I, III der Fall des §. 60 eintrete, so folgt dasselbe für II, III. Dann muss noch für I, IV und II, IV eine Annahme gemacht werden. Nimmt man auch für I, IV den Fall des §. 60 an, so folgt das Gleiche für II, IV. Es entsprechen also dann alle Reactionspaare dem Falle des §. 60. Nimmt man für I, IV den Fall des §. 62 an, so trifft das auch für I, III zu. Außerdem muss noch für II, IV eine Annahme gemacht werden. Je nachdem man die eine oder die andere der beiden möglichen Annahmen macht, entsprechen dann alle sechs Reactionspaare entweder dem Falle des §. 60 oder 62.

Da die vier Reactionen beliebig gewählt werden können und mit den übrigen Reactionen ebenfalls durch Bedingungen verknüpft sein müssen, gilt also allgemein, dass alle Reactionen entweder dem §. 60 oder dem §. 62 entsprechen müssen. Daneben können einige Reactionen außerdem noch dem zweiten Falle entsprechen.

§. 71. Die Gleichung 29) kann möglicherweise auch befriedigt werden, ohne dass alle einzelnen Summanden Null werden. Da die Gleichung für jedes t gelten muss, muss sie auch für $t = 0$ gelten. Man bekommt daher durch Einsetzen der betreffenden Werte eine allgemein giltige und nothwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für das Auftreten eines constanten Umwandungsverhältnisses.

Zu diesem Zwecke sind zunächst die Werte von $\frac{d^2x}{dt^2}$ u. s. w. zu bilden. Man erhält durch Differentiation der Gleichungen 3)

$$\frac{d^2x}{dt^2} = - \frac{dx}{dt} \left[\frac{n_1}{A_1 - \xi_1} \cdot \frac{d\xi_1}{dt} + \frac{n_2}{A_2 - \xi_2} \cdot \frac{d\xi_2}{dt} + \dots \right]$$

und hieraus durch Einführung der Werte für $\frac{d\xi_1}{dt}$ u. s. w.

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = - \frac{dx}{dt} \left\{ \left[\frac{n_1(n_1 - \alpha_1)}{A_1 - \xi_1} + \frac{n_2(n_2 - \alpha_2)}{A_2 - \xi_2} + \dots \right] \frac{dx}{dt} + \right. \\ \left. + \left[\frac{n_1(o_1 - \beta_1)}{A_1 - \xi_1} + \frac{n_2(o_2 - \beta_2)}{A_2 - \xi_2} + \dots \right] \frac{dy}{dt} + \dots \right\}.$$

Für $t = 0$ hat man

$$\left(\frac{d^2 x}{dt^2} \right)_{t=0} = \\ = -k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2} \dots \left\{ \left[\frac{n_1(n_1 - \alpha_1)}{A_1} + \frac{n_2(n_2 - \alpha_2)}{A_2} + \dots \right] k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2} \dots + \right. \\ \left. + \left[\frac{n_1(o_1 - \beta_1)}{A_1} + \frac{n_2(o_2 - \beta_2)}{A_2} + \dots \right] k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} \dots + \dots \right\}.$$

Analog ist

$$\left(\frac{d^2 y}{dt^2} \right)_{t=0} = \\ = -k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} \dots \left\{ \left[\frac{o_1(n_1 - \alpha_1)}{A_1} + \frac{o_2(n_2 - \alpha_2)}{A_2} + \dots \right] k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2} \dots + \right. \\ \left. + \left[\frac{o_1(o_1 - \beta_1)}{A_1} + \frac{o_2(o_2 - \beta_2)}{A_2} + \dots \right] k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} \dots + \dots \right\}$$

u. s. w.

Durch Einsetzung der Werte erhält man

$$\left[\frac{dy}{dt} \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} - \frac{dx}{dt} \cdot \frac{d^2 y}{dt^2} \right]_{t=0} = -k_1 k_2 A_1^{n_1+o_1} A_2^{n_2+o_2} \dots \\ \dots \left\{ \left[\frac{(n_1 - o_1)(n_1 - \alpha_1)}{A_1} + \frac{(n_2 - o_2)(n_2 - \alpha_2)}{A_2} + \dots \right] k_1 A_1^{n_1} A_2^{n_2} \dots + \right. \\ \left. + \left[\frac{(n_1 - o_1)(o_1 - \beta_1)}{A_1} + \frac{(n_2 - o_2)(o_2 - \beta_2)}{A_2} + \dots \right] k_2 A_1^{o_1} A_2^{o_2} \dots + \dots \right\}. \quad 30)$$

Ähnliche Gleichungen gelten für

$$\left[\frac{dz}{dt} \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} - \frac{dx}{dt} \cdot \frac{d^2 z}{dt^2} \right]_{t=0} \quad \text{u. s. w.}$$

Der Ausdruck in der großen Klammer ist identisch mit dem Ausdrucke in Gleichung 13), wie es sein muss, weil es sich in beiden Fällen um die Bedingung für das Auftreten constanter Geschwindigkeitsverhältnisse handelt.

Durch Einsetzung dieser Werte in die Gleichung 29) erhält man eine allerdings etwas umfangreiche Gleichung, deren Erfüllung für das Auftreten constanter Umwandlungsverhältnisse nothwendig, aber nicht hinreichend ist. Diese Gleichung kann ebenso zur Ermittlung von Formen von Reaktionsgleichungen und Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitsconstanten und Anfangsconcentrationen dienen, welche zu constanten Umwandlungsverhältnissen führen, wie Gleichung 13) dasselbe für constante Geschwindigkeitsverhältnisse und Gleichung 18) für constante Concentrationen leistet.

Die durch Einführung von Gleichung 30) in Gleichung 29) erhältliche Bedingung lehrt, dass constante Umwandlungsverhältnisse, welche nicht den Bedingungen der §. 60 und 62 entsprechen, nur für bestimmte Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitsconstanten und Anfangsconcentrationen möglich sind. Jene Fälle von constanten Umwandlungsverhältnissen, welche nicht unter §. 60 oder 62 fallen, sind singuläre Fälle, welche in der Regel keine chemische Wichtigkeit haben.

Für Umwandlungsverhältnisse hylotroper Gruppen gilt dasselbe; nur ändern sich die Coefficienten der Gleichungen 29) und 30).

§. 72. **Zusammenfassend** kann man sagen: *Ein bestimmtes und endliches, von der Zeit unabhängiges Umwandlungsverhältnis zwischen zwei Stoffen tritt auf:*

1. wenn die Concentrationen der beiden Stoffe nur durch eine Reaction (§. 58) oder durch mehrere, aber im gleichen stöchiometrischen Verhältnisse geändert werden (§. 62); das Umwandlungsverhältnis ist in diesen Fällen eine rein stöchiometrische Beziehung;

2. wenn die Geschwindigkeiten sämtlicher Reactionen, welche die Concentrationen der beiden Stoffe ändern, in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse stehen (§. 60).

Außerdem sind constante Umwandlungsverhältnisse bei singulären Werten der Geschwindigkeitsconstanten und der

Anfangsconcentrationen, welche nicht unter 1 oder 2 fallen, nicht ausgeschlossen, wenn die Zahl der Reactionen, welche die Concentrationen der beiden Stoffe ändern, mindestens drei ist (§. 67 bis 71).

Als Reactionen, welche die Concentrationen der beiden Stoffe nicht ändern, sind nicht bloß jene Reactionen zu betrachten, an welchen diese Stoffe überhaupt nicht oder bloß als Katalysatoren betheiligt sind, sondern auch Reactionen, deren Wirkungen sich hinsichtlich der Concentrationen der beiden Stoffe aufheben (§. 56).

§. 73. Aus dem Vorhergegangenen ergibt sich die Abänderung, welche an dem von mir aufgestellten und im §. 50 erwähnten Satze über den Zusammenhang zwischen constanten Verhältnissen zwischen den Mengen der durch zwei Reactionen erzeugten Producte und Nebenwirkungen vorzunehmen ist. Derartige constante Verhältnisse treten auch bei Folgewirkungen oder bei Reactionen auf, die hinsichtlich der verschwindenden Stoffe völlig verschieden sind, wenn die in §. 25 und 26 erwähnten eigenthümlichen katalytischen Beeinflussungen hinzukommen, oder bei singulären Werten der Geschwindigkeitsconstanten und Anfangsconcentrationen. In letzterem Falle sind auch die Geschwindigkeitsgleichungen der beiden Reactionen nicht lediglich hinsichtlich der Constanten verschieden.

Man sieht zugleich, dass diese Abänderungen keine erhebliche Wichtigkeit gewinnen dürften.

§. 74. Als **Beispiel** soll nunmehr die **Umlagerung des Cinchonins** besprochen werden. Skraup hat in der im §. 50 citierten Abhandlung nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Cinchonin bei niedriger Temperatur die Mengen des gebildeten Halogenwasserstoffadditionsproductes und des daneben entstehenden α -*i*-Cinchonins in einem von der Zeit und der Anfangsconcentration der Säure unabhängigen Verhältnisse stehen, solange nicht die Anlagerung von Halogenwasserstoff an das α -*i*-Cinchonin in erheblichem Maße eintritt. Ich habe daraus in einer ebenfalls im §. 50 citierten Abhandlung den Schluss gezogen, dass die stattfindenden Reactionen den Gleichungen $Ci + HX \rightarrow C_{19}H_{23}XN_2O$ und $Ci \rightarrow Ci'$ (katalytisch beschleunigt durch Halogenwasser-

stoff) entsprechen, wo X ein Halogenatom, Ci die Cinchoninmolekel, Ci' die Molekel des α -*i*-Cinchonins bedeuten. Auf Grund dieser Annahme habe ich eine atomistisch-kinetische Auffassung der katalytischen Wirkung der Halogenwasserstoffsäure gegeben, welche auch auf andere katalytische Wirkungen übertragbar ist.

Hiebei war die Annahme zugrunde gelegt worden, dass aus dem constanten Umwandlungsverhältnisse auf das Vorliegen von Nebenwirkungen geschlossen werden könne. Diese Annahme bedarf, wie gezeigt, einer Abänderung. Ich will daher im folgenden die Frage, welche Reaktionsgleichungen und sonstige Bedingungen mit dem Auftreten eines constanten Umwandlungsverhältnisses verträglich sind, unter Berücksichtigung der Ergebnisse dieses Abschnittes untersuchen.

§. 75. Ich nehme im folgenden an, dass die Basen nur in Form ihrer Salze mit zwei Molekeln Halogenwasserstoff, und zwar theils undissociiert, theils in Form ihrer zweiwertigen Ionen vorhanden sind.

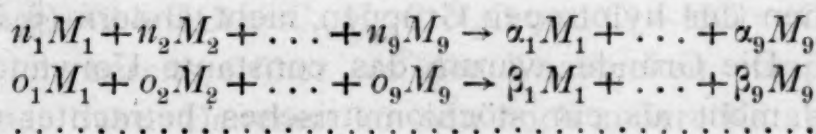
Es sollen bedeuten:

- M_1 Cinchonindichlorhydrat, undissociiert,
- M_2 α -*i*-Cinchonindichlorhydrat, undissociiert,
- M_3 Hydrochlorcinchonindichlorhydrat, undissociiert,
- M_4 zweiwertige Cinchoninionen,
- M_5 zweiwertige α -*i*-Cinchoninionen,
- M_6 zweiwertige Hydrochlorcinchoninionen,
- M_7 Chlorwasserstoff, undissociiert,
- M_8 Wasserstoffionen,
- M_9 Chlorionen.

Was für Chlorwasserstoff gilt, ist selbstverständlich ohne weiteres auf die anderen Halogene zu übertragen.

Hydrolyse kommt wegen des großen Überschusses von Halogenwasserstoff nicht in Betracht.

Zwischen diesen Molekelarten sollen zunächst beliebige Reactionen stattfinden, entsprechend den vollständigen Reaktionsgleichungen



§. 76. Es handelt sich hier um ein Umwandungsverhältnis zwischen hylotropen Gruppen. Die Konzentrationsänderung des Cinchonins ist gegeben durch die Summe der Konzentrationsänderungen von M_1 und M_4 , die des α -*i*-Cinchonins durch die von M_2 und M_5 , die des Hydrochlorcinchonins durch M_3 und M_6 . Die Coefficienten ν_1 und ν_{m+1} des §. 5 sind eins, da die für die Concentrationen der hylotropen Gruppen charakteristischen Molekelarten in den zu den Dissociationsgleichgewichten gehörigen Reaktionsgleichungen immer mit dem Coefficienten eins auftreten. Statt der für Molekelarten giltigen Coefficienten $(n_1 - \alpha_1)$ u. s. w. treten daher im vorliegenden Falle Coefficienten von der Form $(n_1 - \alpha_1 + n_4 - \alpha_4)$ u. s. w. auf (§. 53). Übrigens ist es wegen des Principes der Einfachheit der Reaktionsgleichungen ganz unwahrscheinlich, dass für die Bildung des Hydrochlorcinchonins und α -*i*-Cinchonins Reaktionsgleichungen in Betracht kommen, welche etwa zweiwertige Cinchoninionen und undissociiertes Cinchonindichlorhydrat nebeneinander enthalten.

Bezeichnet man mit $\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3$ die gesammten Konzentrationsabnahmen des Cinchonins, α -*i*-Cinchonins und Hydrochlorcinchonins, so geht die Gleichung 23) für das Umwandungsverhältnis von α -*i*-Cinchonin und Hydrochlorcinchonin über in

$$\begin{aligned} \frac{d\zeta_2}{dt} : \frac{d\zeta_3}{dt} = & \frac{(n_2 - \alpha_2 + n_5 - \alpha_5) \frac{dx}{dt} + (o_2 - \beta_2 + o_5 - \beta_5) \frac{dy}{dt} + \dots}{(n_3 - \alpha_3 + n_6 - \alpha_6) \frac{dx}{dt} + (o_3 - \beta_3 + o_6 - \beta_6) \frac{dy}{dt} + \dots} \quad 31 \end{aligned}$$

In diese Formel treten nur jene Reactionen ein, welche α -*i*-Cinchonin oder Hydrochlorcinchonin erzeugen oder verbrauchen; die zu den Dissociationsgleichgewichten führenden Reactionen kommen in der Formel nicht vor, da sie die Concentrationen der hylotropen Gruppen nicht ändern (§. 53, 56).

§. 77. Die Gründe, warum das constante Umwandungsverhältnis nicht als ein stöchiometrisches betrachtet werden

kann, habe ich bereits in der früheren Abhandlung auseinandergesetzt. Es fallen daher die in §. 58 und 62 besprochenen Möglichkeiten fort. Nach §. 62 ist nämlich erforderlich, dass Hydrochlorcinchonin und α -*i*-Cinchonin an jeder der in Gleichung 31) eintretenden Reactionen, und zwar im selben stöchiometrischen Verhältnisse betheiligt sind; dieses stöchiometrische Verhältniss wäre zugleich das Umwandungsverhältniss.

Es bleiben daher nur die Fälle der §. 60 und 68 zu besprechen. Das Problem vereinfacht sich dadurch, dass die Unabhängigkeit des Umwandungsverhältnisses von der Säureconcentration festgestellt ist. Es muss daher die Säure in allen Geschwindigkeitsgleichungen, welche Änderungen der Concentration des α -*i*-Cinchonins und Hydrochlorcinchonins hervorbringen und nicht zur Zeit Null die Geschwindigkeit Null ergeben, denselben Factor bedingen, beziehungsweise auf den linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen aller in Gleichung 31) eintretenden Reactionen, deren Anfangsgeschwindigkeit nicht Null ist, in derselben Molekelzahl vorkommen; nur kann die Concentration der dissociierten Säure durch das Product der Ionenconcentrationen entsprechend der Bedingung für das elektrolytische Gleichgewicht ersetzt werden (§. 61).

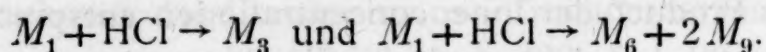
§. 78. Nach §. 60 ist zum Eintritte eines constanten Umwandungsverhältnisses die Constanz der Geschwindigkeitsverhältnisse für alle in Gleichung 31) eintretenden Reactionen hinreichend. Diese Bedingung ist nach §. 20 erfüllt, wenn die linken Seiten der betreffenden vollständigen Reaktionsgleichungen gleich sind. Nun können aber α -*i*-Cinchonin und Hydrochlorcinchonin nicht auf den linken Seiten aller Reaktionsgleichungen vorkommen, weil andernfalls nur bei Anwesenheit dieser Stoffe Reaction eintreten könnte; in Wirklichkeit beginnt sie aber in Abwesenheit dieser Stoffe. Cinchonin und Chlorwasserstoff müssen dagegen auf den linken Seiten der Reaktionsgleichungen vorkommen, da sie zum Eintreten der Reaction nothwendig sind. Man kommt daher nach §. 20 zu den Reaktionsgleichungen $Ci + HCl \rightarrow C_{19}H_{23}ClN_2O$ und $Ci + HCl \rightarrow Ci' + HCl$, welche ich bereits früher als den Thatsachen entsprechend bezeichnet habe. Daneben können noch andere Katalysatoren

angenommen werden, aber nur in gleicher Weise für beide Reactionen.

§. 79. Es könnten aber auch constante Geschwindigkeitsverhältnisse nach §. 27 in Frage kommen. Da hiebei alle stattfindenden Reactionen zu berücksichtigen sind, empfiehlt es sich, entsprechend §. 38e die aus den elektrolytischen Dissociationen folgenden Gleichgewichtsbedingungen in die Geschwindigkeitsgleichungen der langsam verlaufenden Reactionen einzuführen und die den umgeformten Geschwindigkeitsgleichungen entsprechenden **fingierten** Reaktionsgleichungen der weiteren Erörterung zugrunde zu legen. Hiebei soll für die elektrolytischen Dissociationen das Massenwirkungsgesetz (beziehungsweise das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz) angewendet werden.¹

Nach §. 26a führen zunächst Reaktionsgleichungen von der Form $M_1 + \text{HCl} \rightarrow M_3$ und $M_4 + \text{HCl} + 2M_9 \rightarrow M_3$ zu identischen Resultaten. Es genügt daher, eine der beiden Formen zu betrachten.

Das Gleiche gilt für Reactionen von der Form



Denn die Geschwindigkeitsgleichung ist für beide Reactionen wegen der Identität der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen dieselbe. Aber auch das gebildete Product ist nach beiden Gleichungen in jedem Augenblicke dasselbe. Denn innerhalb der hylotropen Gruppe des Hydrochlorcinchonins herrscht in jedem Augenblicke Gleichgewicht; die Vertheilung des Hydrochlorcinchonins auf die beiden Molekelarten M_3 und M_6 hängt nur von seiner jeweiligen Gesamtkonzentration, aber nicht davon ab, ob durch eine Reaction primär undissociiertes Salz oder die dazugehörigen Ionen entstehen.

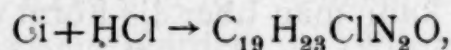
Ferner brauchen aber auch Reactionen von der Form $M_1 + \text{HCl} \rightarrow M_3$ und $M_4 + \text{HCl} \rightarrow M_6$ nicht gesondert betrachtet zu werden, wenn man die Concentration der Chlorionen als unveränderlich ansieht. Letzteres ist zulässig, weil der Halogen-

¹ Vergl. Jahn, Z. f. physikal. Chemie, 33, 545 (1900).

wasserstoff bei den Versuchen in großem Überschusse vorhanden war. Bezeichnet man mit C_1 die jeweilige Gesamtkonzentration des Cinchonins, so ist $C_1 = A_1 - \xi_1 + A_4 - \xi_4$. Ferner ist $A_1 - \xi_1 = \kappa_1(A_4 - \xi_4)A_9^2$, wo κ_1 die Dissoziationskonstante des Cinchonindichlorhydrates und A_9 die Konzentration der Chlorionen bedeutet. Die beiden Gleichungen geben

$$A_1 - \xi_1 = C_1 \frac{\kappa_1 A_9^2}{1 + \kappa_1 A_9^2} \quad \text{und} \quad A_4 - \xi_4 = C_1 \frac{1}{1 + \kappa_1 A_9^2}.$$

Man kann daher jede der beiden in Rede stehenden Reactionen sammt den dazugehörigen Dissoziationsgleichgewichten ersetzt denken durch die Reaction



wobei dann die Geschwindigkeitskonstanten k' oder k'' zu ersetzen sind durch die Constanten $\frac{k'\kappa_1 A_9^2}{1 + \kappa_1 A_9^2}$ oder $\frac{k''}{1 + \kappa_1 A_9^2}$.

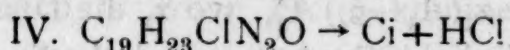
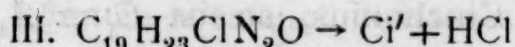
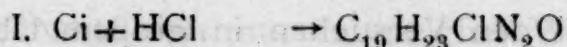
Es ist zu beachten, dass diese neuen Constanten von der Konzentration des Halogenwasserstoffes abhängen.

Treten beide Reactionen nebeneinander auf, so summieren sie sich zu einer einzigen.

Da es auch gleichgiltig ist, ob in der Reaktionsgleichung HCl oder $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$ auftritt, können alle möglichen Reactionen, welche Cinchonin in Hydrochlorcinchonin überführen, sammt den dazugehörigen Dissoziationsgleichgewichten ersetzt gedacht werden durch die Reaction $\text{Ci} + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}$, in deren Geschwindigkeitsgleichung nur die Gesamtkonzentrationen des Cinchonins und Chlorwasserstoffes als Veränderliche eingehen.

Gleiches gilt für die anderen langsam verlaufenden Reactionen. Welche Annahmen man auch über die beteiligten Molekeln machen mag, immer können sie sammt den Dissoziationsgleichgewichten ersetzt werden durch Reactionen, in deren Geschwindigkeitsgleichungen nur die Konzentrationen der hylotropen Gruppen, aber nicht die der Molekelarten auftreten.

§. 80. Man kann sich daher sämtliche in dem System vorkommenden Reactionen ersetzt denken durch fünf Reactionen, deren gewöhnliche Reaktionsgleichungen sind:



Die Reaction $\text{Ci}' + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}$ kommt nicht in Betracht. Denn aus den Versuchen geht hervor, dass das Umwandlungsverhältnis aufhört constant zu sein, wenn diese Reaction in erheblichem Maße eintritt.

Hält man katalytische Wirkungen der Cinchoninbasen für ausgeschlossen, so kann man über die Form der dazugehörigen vollständigen Reaktionsgleichungen Folgendes sagen.

Da die linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen, deren Anfangsgeschwindigkeit nicht Null ist, hinsichtlich des Chlorwasserstoffes identisch sein müssen, muss bei der Reaction II auf beiden Seiten HCl (als Katalysator) hinzugefügt werden. Es steht nichts im Wege, außerdem in allen fünf Gleichungen noch weitere HCl-Molekeln oder Wasserstoff- oder Chlorionen als Katalysatoren hinzuzufügen; jedoch muss dies bei den Reactionen I und II in gleicher Weise geschehen. Hiedurch würde an den folgenden Auseinandersetzungen nichts geändert werden, da wegen des großen Überschusses des Halogenwasserstoffes die Concentrationen der undissociierten Chlorwasserstoffmolekeln, sowie der Chlor- und Wasserstoffionen als constant betrachtet werden können. Die auf diese Molekelarten bezüglichen Factoren in den Geschwindigkeitsgleichungen vereinigen sich mit den Geschwindigkeitsconstanten.

§. 81. Im folgenden werden die Anfangsconcentrationen des Cinchonins, α -i-Cinchonins und Hydrochlorcinchonins mit A_1, A_2, A_3 , die Concentrationsabnahmen dieser Stoffe mit $\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3$, die Geschwindigkeiten der fünf Reactionen mit $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}, \frac{du}{dt}, \frac{dv}{dt}$ bezeichnet. A_2 und A_3 sind Null.

Für das Umwandlungsverhältnis zwischen α -i-Cinchonin und Hydrochlorcinchonin hat man

$$\frac{d\zeta_2}{dt} : \frac{d\zeta_3}{dt} = \frac{-\frac{dy}{dt} - \frac{dz}{dt} + \frac{dv}{dt}}{-\frac{dx}{dt} + \frac{dz}{dt} + \frac{du}{dt}}.$$

§. 82. Die Frage, ob zwischen den fünf fingierten Reactionen des §. 80 constante Geschwindigkeitsverhältnisse möglich sind, lässt sich nunmehr leicht erledigen.

Das Reactionspar I, II hat ein constantes Geschwindigkeitsverhältnis wegen der Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen. Wenn außerdem die Reactionspaare I, III, I, IV, und II, V constante Geschwindigkeitsverhältnisse aufweisen würden, so würden zwischen allen Reactionen constante Geschwindigkeitsverhältnisse bestehen.

Für das Reactionspar I, IV gibt Gleichung 13) als notwendige Bedingung

$$0 = k_1 A_1 (A_1 + A_3) + (k_2 - k_3) A_1 A_3 - k_4 A_3 (A_1 + A_3) - k_5 A_2 A_3$$

Für $A_2 = A_3 = 0$ bleibt $0 = k_1 A_1^2$ oder $k_1 = 0$. Das ist aber im vorliegenden Falle nicht möglich, da die Reaction I die einzige ist, bei welcher Hydrochlorcinchonin gebildet wird, und da dieser Körper thatsächlich entsteht. Daher ist die Reaction IV ausgeschlossen, wenn das constante Umwandlungsverhältnis auf constanten Geschwindigkeitsverhältnissen beruhen soll.

Es bleiben daher die Reactionen I, II, III und V möglich. Für das Reactionspar I, III gibt aber die Gleichung 13) ebenfalls die Bedingung $k_1 = 0$. Daher ist auch die Reaction III ausgeschlossen.

Es bleiben nur noch die Reactionen I, II und V. Damit zwischen den Reactionen II und V ein constantes Geschwindigkeitsverhältnis bestehen kann, ist nach Gleichung 13) nöthig, dass $k_2 = 0$. Dann bleibt keine Reaction übrig, bei der α -i-Cinchonin gebildet wird.

Wenn daher das constante Umwandlungsverhältnis auf constanten Geschwindigkeitsverhältnissen beruhen soll, können nur die Reactionen I und II stattfinden. §. 27 gibt daher keine neuen Bedingungen für das Auftreten des constanten Umwandlungsverhältnisses.

§. 83. Dagegen kann das Umwandlungsverhältnis zwischen α -*i*-Cinchonin und Hydrochlorcinchonin nach §. 68 constant werden. Bei der Untersuchung dieses Falles sollen wieder die fingierten Reaktionsgleichungen des §. 80 zugrunde gelegt werden.

Aus den fünf Reaktionsgleichungen können zehn Reaktionspaare gebildet werden, welche in Gleichung 29) ebenso viele Glieder geben. Doch werden die auf die Reaktionspaare I, II und III, IV bezüglichen Glieder wegen Erfüllung der Gleichung 13) Null. Ferner fallen die Paare von Gegenwirkungen (I, IV und II, V) heraus, weil die Coefficienten von der Form

$$[(n_1 - \alpha_1)(o_2 - \beta_2) - (n_2 - \alpha_2)(o_1 - \beta_1)]$$

Null werden.

Nach Einführung von $A_2 = A_3 = 0$ erhält man als nothwendige Bedingung für das Auftreten eines constanten Umwandlungsverhältnisses

$$k_5 = \frac{1}{k_2} (k_1 k_3 + k_2 k_3 + k_2 k_4). \quad 32)$$

Man sieht wohl, dass der Fall des §. 78 ($k_3 = k_4 = k_5 = 0$) hierin inbegriffen ist.

Die Bedingung 32) ist aber für das Auftreten eines constanten Umwandlungsverhältnisses zwischen α -*i*-Cinchonin und Hydrochlorcinchonin nicht bloß nothwendig, sondern auch hinreichend, wie die Integration der Geschwindigkeitsgleichungen ergibt.

§. 84. Da fünf Reactionen, aber nur drei Stoffe von veränderlicher Concentration vorkommen, empfiehlt es sich, der Integration nicht die Gleichungen für

$\frac{dx}{dt}$ u. s. w., sondern die Gleichungen für $\frac{d\zeta_1}{dt}$ u. s. w. zugrunde zu legen.

Für $A_2 = A_3 = 0$ ist

$$\frac{dx}{dt} = k_1(A_1 - \zeta_1), \quad \frac{dy}{dt} = k_2(A_1 - \zeta_1), \quad \frac{dz}{dt} = -k_3 \zeta_3,$$

$$\frac{du}{dt} = -k_4 \zeta_3, \quad \frac{dv}{dt} = -k_5 \zeta_2.$$

Daraus folgt (Gleichung 2), §. 4)

$$\frac{d\zeta_1}{dt} = (k_1 + k_2)(A_1 - \zeta_1) + k_4 \zeta_3 + k_5 \zeta_2$$

$$\frac{d\zeta_2}{dt} = -k_2(A_1 - \zeta_1) + k_3 \zeta_3 - k_5 \zeta_2$$

$$\frac{d\zeta_3}{dt} = -k_1(A_1 - \zeta_1) - (k_3 + k_4)\zeta_3$$

und wegen

$$\frac{d\zeta_1}{dt} = -\left(\frac{d\zeta_2}{dt} + \frac{d\zeta_3}{dt}\right), \quad \zeta_1 = -(\zeta_2 + \zeta_3)$$

$$\frac{d\zeta_2}{dt} = -k_2 A_1 - (k_2 + k_5)\zeta_2 + (k_3 - k_2)\zeta_3$$

$$\frac{d\zeta_3}{dt} = -k_1 A_1 - k_1 \zeta_2 - (k_1 + k_3 + k_4)\zeta_3.$$

Setzt man

$$\Sigma k = k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5$$

$$K = (k_2 + k_5)(k_1 + k_3 + k_4) + k_1(k_3 - k_2)$$

$$\vartheta' = \frac{\Sigma k}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Sigma k}{2}\right)^2 - K}$$

$$\vartheta'' = \frac{\Sigma k}{2} - \sqrt{\left(\frac{\Sigma k}{2}\right)^2 - K}$$

$$\lambda' = \frac{k_3 - k_2}{k_1 + k_3 + k_4 - \vartheta'}$$

$$\lambda'' = \frac{k_3 - k_2}{k_1 + k_3 + k_4 - \vartheta''}.$$

so wird

$$\zeta_2 = \frac{A_1}{\lambda' - \lambda''} \left\{ -\frac{\lambda''(k_1\lambda' + k_2)}{\vartheta'} (e^{-\vartheta't} - 1) + \frac{\lambda'(k_1\lambda'' + k_2)}{\vartheta''} (e^{-\vartheta''t} - 1) \right\}$$

$$\zeta_3 = \frac{A_1}{\lambda' - \lambda''} \left\{ \frac{k_1\lambda' + k_2}{\vartheta'} (e^{-\vartheta't} - 1) - \frac{k_1\lambda'' + k_2}{\vartheta''} (e^{-\vartheta''t} - 1) \right\}.$$

Hieraus folgt

$$\frac{d\zeta_2}{dt} = \frac{A_1}{\lambda' - \lambda''} \{ \lambda''(k_1\lambda' + k_2)e^{-\vartheta't} - \lambda'(k_1\lambda'' + k_2)e^{-\vartheta''t} \}$$

$$\frac{d\zeta_3}{dt} = \frac{A_1}{\lambda' - \lambda''} \{ -(k_1\lambda' + k_2)e^{-\vartheta't} + (k_1\lambda'' + k_2)e^{-\vartheta''t} \}$$

und

$$\begin{aligned} \frac{d\zeta_2}{dt} : \frac{d\zeta_3}{dt} &= \frac{\lambda''(k_1\lambda' + k_2) - \lambda'(k_1\lambda'' + k_2)e^{(\vartheta' - \vartheta'')t}}{-(k_1\lambda' + k_2) + (k_1\lambda'' + k_2)e^{(\vartheta' - \vartheta'')t}} \\ &= \frac{-[k_1k_3 + k_2(k_3 + k_4 - \vartheta')] + [k_1k_3 + k_2(k_3 + k_4 - \vartheta'')]e^{2t\sqrt{\left(\frac{\Sigma k}{2}\right)^2 - K}}}{k_1[(k_1 + k_2 + k_3 + k_4 - \vartheta'') - (k_1 + k_2 + k_3 + k_4 - \vartheta')e^{2t\sqrt{\left(\frac{\Sigma k}{2}\right)^2 - K}}]}. \quad 33) \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck wird constant für $k_1\lambda' + k_2 = 0$ oder für $k_1\lambda'' + k_2 = 0$. Setzt man die Werte von λ' und λ'' ein und rechnet k_5 aus, so findet man in beiden Fällen

$$k_5 = \frac{1}{k_2} (k_1k_3 + k_2k_3 + k_2k_4).$$

Das stimmt mit Gleichung 32) überein, welche also nicht bloß die nothwendige, sondern auch die hinreichende Bedingung für das Auftreten eines constanten Umwandungsverhältnisses ist. In diesem Falle stehen die Reactionen III bis V untereinander (aber nicht mit I und II) in einem constanten Geschwindigkeitsverhältnisse. In der That liefert auch Gleichung 13) dieselbe Bedingung für die Constanz des Geschwindigkeitsverhältnisses zwischen den Reactionen III und V, wenn man berücksichtigt, dass $A_3 = \frac{k_1}{k_2} A_2$ ist.

Bei oberflächlicher Betrachtung der Gleichung für $\frac{d\zeta_2}{dt} : \frac{d\zeta_3}{dt}$ könnte man glauben, dass das Umwandlungsverhältnis auch für $\vartheta' = \vartheta''$ constant wird. Aber dann wird auch $\lambda' = \lambda''$ und $\frac{d\zeta_2}{dt} : \frac{d\zeta_3}{dt} = \frac{0}{0}$. Die Auswertung dieses Ausdruckes (etwa indem man Zähler und Nenner nach k_5 differenziert) gibt

$$\frac{d\zeta_2}{dt} : \frac{d\zeta_3}{dt} = \frac{k_2\lambda + (k_3 - k_2)(k_1\lambda + k_2)t}{k_1\lambda - \left(k_1 + k_3 + k_4 - \frac{\Sigma k}{2}\right)(k_1\lambda + k_2)t},$$

welcher Ausdruck nur für $k_1\lambda + k_2 = 0$ constant wird.

§. 85. Führt man die Bedingung $k_5 = \frac{k_1k_3}{k_2} + k_3 + k_4$ in Gleichung 33) ein, so erhält man wegen

$$\frac{\Sigma k}{2} = \frac{k_1 + k_2}{2} + k_3 + k_4 + \frac{k_1k_3}{2k_2}, \quad \sqrt{\left(\frac{\Sigma k}{2}\right)^2 - K} = \frac{k_1 + k_2}{2} - \frac{k_1k_3}{2k_2},$$

$$\vartheta' = k_1 + k_2 + k_3 + k_4, \quad \vartheta'' = k_3 + k_4 + \frac{k_1k_3}{k_2},$$

$$\lambda' = -\frac{k_3 - k_2}{k_2}, \quad \lambda'' = -\frac{k_2}{k_1}.$$

$$\frac{d\zeta_2}{d\zeta_3} = \frac{k_2}{k_1}.$$

Das Umwandlungsverhältnis ist also dasselbe, als wenn nur die Reactionen I und II stattfinden würden. Das entspricht dem Umstande, dass die Reactionen III bis V die Anfangsgeschwindigkeit Null haben.

§. 86. Das experimentell gefundene Umwandlungsverhältnis, welches im folgenden mit a bezeichnet werden soll, ist von der Säureconcentration unabhängig. Es ist $a = \frac{k_2}{k_1}$. Nun sind aber k_1 und k_2 ihrer Bedeutung nach von der Säureconcentration abhängig (§. 79). Es können daher die den fingierten Reactionen I und II entsprechenden wirklichen Reactionen nicht beliebig gewählt werden.

Die k haben im allgemeinen die Form

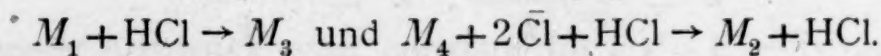
$$k = \frac{k' \kappa A_9^2}{1 + \kappa A_9^2} A_7^{n_7} A_8^{n_8} A_9^{n_9} + \frac{k''}{1 + \kappa A_9^2} A_7^{o_7} A_8^{o_8} A_9^{o_9}.$$

$n_7, n_8, n_9, o_7, o_8, o_9$ bedeuten die Molekelzahlen der Molekelarten M_7, M_8 und M_9 auf den linken Seiten der wirklichen (nicht der fingierten) Reaktionsgleichungen.

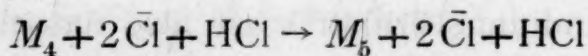
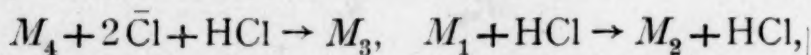
Unabhängigkeit des $\frac{k_1}{k_2}$ von der Säureconcentration kann daher nur eintreten:

1. wenn bei den den fingierten Reactionen I und II entsprechenden wirklichen Reactionen entweder nur die Molekeln M_1 oder nur die Molekeln M_4 aufgebraucht werden und die linken Seiten der beiden vollständigen Reaktionsgleichungen auch hinsichtlich des Halogenwasserstoffes identisch sind (nur Ersatz von HCl durch $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ist nach §. 6 a zulässig);

2. wenn den fingierten Reactionen wirkliche Reactionen entsprechen, bei denen theils M_1 , theils M_4 aufgebraucht wird, und wenn außerdem $A_7^{n_7+2} A_8^{n_8+2} A_9^{n_9+2} = A_7^{o_7} A_8^{o_8} A_9^{o_9} = \dots$ ist. Ein Beispiel für letzteren Fall ist



Auch



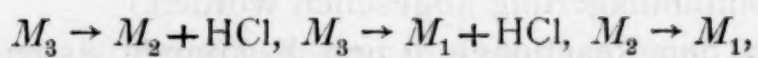
können neben den beiden ersten Reactionen stattfinden.

Es ist daher auch im Falle des constanten Umwandlungsverhältnisses nach §. 68 für die den fingierten Reactionen I und II entsprechenden wirklichen Reactionen, deren Zahl größer als zwei sein kann, Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reaktionsgleichungen (mit der dem §. 6 a entsprechenden Einschränkung) erforderlich.

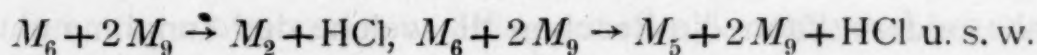
§. 87. Außerdem besteht eine Bedingung für die Geschwindigkeitsconstanten der anderen drei fingierten Reactionen. Ersetzt man nämlich in Gleichung 32) k_2 durch ak_1 , so geht sie

über in $k_5 = k_3 \left(1 + \frac{1}{a}\right) + k_4$. Auch diese Gleichung muss bei wechselnden Säureconcentrationen richtig bleiben. Hierbei ist zu beachten, dass die k die im vorigen Paragraphen angegebene Form haben, also möglicherweise Summen von zwei Gliedern sein können, und dass in k_3 und k_4 α_3 , dagegen in k_5 α_2 auftritt. Es ist wieder erforderlich, dass die in den Summanden von k_3 , k_4 und k_5 auftretenden Säurefunctionen identisch sind; dazu gehört insbesondere auch die Gleichheit von α_2 und α_3 . Die Gleichheit der Dissociationsconstanten der Chlorhydrate von α -*i*-Cinchonin und Hydrochlorcinchonin wird wohl in Wirklichkeit annähernd zutreffen.

Die Gleichung 32) ist also beispielsweise erfüllbar für die Reactionen



zu welchen noch etwa hinzutreten können



Dagegen können nicht neben den vorerwähnten die Reactionen $M_3 + \text{HCl} \rightarrow M_2 + 2\text{HCl}$ oder $M_6 \rightarrow M_5 + \text{HCl}$ stattfinden. Es ist also (unter Berücksichtigung der aus §. 6a folgenden Einschränkung) Gleichheit der linken Seiten der vollständigen Reactionsgleichungen der Reactionen III bis V hinsichtlich des Chlorwasserstoffes nöthig.

§. 88. Es ist schließlich von Interesse, zu untersuchen, ob einzelne der fünf fingierten Reactionen wegbleiben können, ohne dass das constante Umwandlungsverhältnis unmöglich wird.

Dass $k_3 = k_4 = k_5 = 0$ mit dem constanten Umwandlungsverhältnisse, beziehungsweise mit Gleichung 32) verträglich ist, ist bereits erwähnt worden.

k_1 kann nicht Null werden, da sonst α -*i*-Cinchonin überhaupt nicht gebildet würde.

k_2 kann ebenfalls nicht Null werden; denn in diesem Falle müsste nach Gleichung 32) auch $k_3 = 0$ sein. Dann wäre aber die Bildung von α -*i*-Cinchonin unmöglich.

Die Reactionen I und II, also die Bildung von Hydrochlorcinchonin durch directe Anlagerung von Chlorwasserstoff an Cinchonin und die directe Umlagerung des Cinchonins in α -i-Cinchonin sind also für das Zustandekommen des constanten Umwandlungsverhältnisses unentbehrlich.

Dagegen kann k_3 Null werden; dann ist $k_5 = k_4$. Wenn also $k_3 = 0$ ist, so müssen die Reactionen IV und V entweder beide stattfinden oder beide ausbleiben.

Für $k_4 = 0$ wird $k_2 k_5 = (k_1 + k_2) k_3$; es müssen, also in diesem Falle die Reactionen III und V beide stattfinden oder beide ausbleiben.

$k_5 = 0$ ist nicht möglich, wenn nicht gleichzeitig $k_3 = k_4 = 0$ ist. Die k sind ja wesentlich positive Größen. (Von katalytischen Verzögerungen in homogener Lösung ist bei der Betrachtung der Cinchoninumlagerung abgesehen worden.)

Neben den Reactionen I und II können daher nur die Reactionen III, IV und V oder IV und V (die beiden Gegenreactionen) oder III und V oder gar keine andere stattfinden. Insbesondere kann die Reaction III, welche der Annahme entspricht, dass das Hydrochlorcinchonin bei der Bildung von α -i-Cinchonin aus Cinchonin als Zwischenproduct auftritt, nur stattfinden, wenn gleichzeitig direct Umlagerung von Cinchonin in α -i-Cinchonin und umgekehrt stattfindet.

§. 89. Als Schlussresultat ergibt sich, dass für das constante Umwandlungsverhältnis die directe Bildung von Hydrochlorcinchonin und α -i-Cinchonin aus Cinchonin nothwendig und maßgebend sind. Daneben können allerdings noch die beiden Gegenreactionen und die Umwandlung von Hydrochlorcinchonin in α -i-Cinchonin stattfinden, aber nur, wenn deren Geschwindigkeitscoefficienten in bestimmten, von der Natur des Halogens abhängigen Zahlenbeziehungen stehen. Warum diese Coefficienten unter den unzähligen möglichen Werten gerade diese bestimmten, zum constanten Umwandlungsverhältnisse führenden annehmen, bedarf eigentlich einer besonderen Erklärung, wenn man das Stattfinden dieser accessori-schen Reactionen überhaupt annehmen will. Es ist daher das natürlichste, anzunehmen, dass nur die für das constante Umwandlungsverhältnis nothwendigen zwei Reactionen statt-

finden. Diese Annahme entspricht dem in der Naturforschung herrschenden Grundsatz, die einfachste Darstellung der Erscheinungen vorzuziehen, solange nicht die Thatsachen zwingen, sie aufzugeben. Demgemäß können die Schlüsse, die ich in der früher erwähnten Abhandlung über die Cinchoninumlagerung gezogen habe, bis auf weiteres vollinhaltlich aufrecht erhalten werden.

VII. Reaktionsgeschwindigkeit bei veränderlichem Volum.

§. 90. Soviel mir bekannt, hat man bisher die Reaktionsgeschwindigkeiten lediglich bei constantem Volum betrachtet.

Bei Reactionen in flüssigen und festen Phasen kann man das Volum in allen Fällen als constant ansehen, da die durch Reactionen hervorgebrachten Volumänderungen unbedeutend sind.

Dagegen sind bei isothermen Gasreactionen bedeutende Volumänderungen möglich. Nichtsdestoweniger sind auch bei Gasen die Reaktionsgeschwindigkeiten nur bei constantem Volum betrachtet worden, entsprechend dem Umstande, dass diesbezügliche Versuche meist im geschlossenen Gefäße ausgeführt werden. Die in der Natur und in der Technik vorkommenden Gasreactionen erfolgen dagegen in der Regel nicht bei constantem Volum, sondern bei annähernd constantem Drucke; auch sind einzelne experimentelle Untersuchungen bei veränderlichem Volum ausgeführt worden. Es ist daher die Aufstellung der Gesetze für den Reactionsablauf in Systemen von veränderlichem Volum von Interesse.

§. 91. Auf das chemische Gleichgewicht hat selbstverständlich nur das Endvolum Einfluss, aber nicht die während der Einstellung des Gleichgewichtes auftretenden Volumänderungen. Dagegen wird der Reactionsablauf im allgemeinen durch Volumänderungen beeinflusst.

§. 92. Bei veränderlichem Volum kann die Änderung der Concentration in der Zeiteinheit nicht als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit betrachtet werden. Denn die Concentrationsänderung rührt nur zum Theile von der Änderung der Menge des betrachteten Stoffes infolge der Reactionen, zum Theile aber von der Volumänderung her; in einem Systeme von

Die Reactionen I und II, also die Bildung von Hydrochlorcinchonin durch directe Anlagerung von Chlorwasserstoff an Cinchonin und die directe Umlagerung des Cinchonins in α -i-Cinchonin sind also für das Zustandekommen des constanten Umwandlungsverhältnisses unentbehrlich.

Dagegen kann k_3 Null werden; dann ist $k_5 = k_4$. Wenn also $k_3 = 0$ ist, so müssen die Reactionen IV und V entweder beide stattfinden oder beide ausbleiben.

Für $k_4 = 0$ wird $k_2 k_5 = (k_1 + k_2) k_3$; es müssen also in diesem Falle die Reactionen III und V beide stattfinden oder beide ausbleiben.

$k_5 = 0$ ist nicht möglich, wenn nicht gleichzeitig $k_3 = k_4 = 0$ ist. Die k sind ja wesentlich positive Größen. (Von katalytischen Verzögerungen in homogener Lösung ist bei der Betrachtung der Cinchoninumlagerung abgesehen worden.)

Neben den Reactionen I und II können daher nur die Reactionen III, IV und V oder IV und V (die beiden Gegenreactionen) oder III und V oder gar keine andere stattfinden. Insbesondere kann die Reaction III, welche der Annahme entspricht, dass das Hydrochlorcinchonin bei der Bildung von α -i-Cinchonin aus Cinchonin als Zwischenproduct auftritt, nur stattfinden, wenn gleichzeitig direct Umlagerung von Cinchonin in α -i-Cinchonin und umgekehrt stattfindet.

§. 89. Als Schlussresultat ergibt sich, dass für das constante Umwandlungsverhältnis die directe Bildung von Hydrochlorcinchonin und α -i-Cinchonin aus Cinchonin nothwendig und maßgebend sind. Daneben können allerdings noch die beiden Gegenreactionen und die Umwandlung von Hydrochlorcinchonin in α -i-Cinchonin stattfinden, aber nur, wenn deren Geschwindigkeitscoefficienten in bestimmten, von der Natur des Halogens abhängigen Zahlenbeziehungen stehen. Warum diese Coefficienten unter den unzähligen möglichen Werten gerade diese bestimmten, zum constanten Umwandlungsverhältnisse führenden annehmen, bedarf eigentlich einer besonderen Erklärung, wenn man das Stattfinden dieser accessori-schen Reactionen überhaupt annehmen will. Es ist daher das natürlichste, anzunehmen, dass nur die für das constante Umwandlungsverhältnis nothwendigen zwei Reactionen statt-

finden. Diese Annahme entspricht dem in der Naturforschung herrschenden Grundsatz, die einfachste Darstellung der Erscheinungen vorzuziehen, solange nicht die Thatsachen zwingen, sie aufzugeben. Demgemäß können die Schlüsse, die ich in der früher erwähnten Abhandlung über die Cinchoninumlagerung gezogen habe, bis auf weiteres vollinhaltlich aufrecht erhalten werden.

VII. Reaktionsgeschwindigkeit bei veränderlichem Volum.

§. 90. Soviel mir bekannt, hat man bisher die Reaktionsgeschwindigkeiten lediglich bei constantem Volum betrachtet.

Bei Reactionen in flüssigen und festen Phasen kann man das Volum in allen Fällen als constant ansehen, da die durch Reactionen hervorgebrachten Volumänderungen unbedeutend sind.

Dagegen sind bei isothermen Gasreactionen bedeutende Volumänderungen möglich. Nichtsdestoweniger sind auch bei Gasen die Reaktionsgeschwindigkeiten nur bei constantem Volum betrachtet worden, entsprechend dem Umstande, dass diesbezügliche Versuche meist im geschlossenen Gefäße ausgeführt werden. Die in der Natur und in der Technik vorkommenden Gasreactionen erfolgen dagegen in der Regel nicht bei constantem Volum, sondern bei annähernd constantem Drucke; auch sind einzelne experimentelle Untersuchungen bei veränderlichem Volum ausgeführt worden. Es ist daher die Aufstellung der Gesetze für den Reactionsablauf in Systemen von veränderlichem Volum von Interesse.

§. 91. Auf das chemische Gleichgewicht hat selbstverständlich nur das Endvolum Einfluss, aber nicht die während der Einstellung des Gleichgewichtes auftretenden Volumänderungen. Dagegen wird der Reactionsablauf im allgemeinen durch Volumänderungen beeinflusst.

§. 92. Bei veränderlichem Volum kann die Änderung der Concentration in der Zeiteinheit nicht als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit betrachtet werden. Denn die Concentrationsänderung rührt nur zum Theile von der Änderung der Menge des betrachteten Stoffes infolge der Reactionen, zum Theile aber von der Volumänderung her; in einem Systeme von

veränderlichem Volum treten Concentrationsänderungen auch dann auf, wenn überhaupt keine Reaction stattfindet.

Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit ist daher im allgemeinen die Änderung der Menge des betrachteten Stoffes in der Zeiteinheit in einer gegebenen Masse des reagierenden Systems zu betrachten. Nur bei constantem Volum stellt die Raumeinheit zugleich eine gegebene unveränderliche Masse vor; in diesem speciellen Falle ist es gleichgiltig, ob man die Reaktionsgeschwindigkeiten als Mengenänderungen in einer gegebenen Masse oder in einem gegebenen Volum (der Volum-einheit) definiert.

§. 93. Die Grundformel der chemischen Kinetik

$$\frac{dx}{dt} = k(A_1 - \xi_1)^{n_1}(A_2 - \xi_2)^{n_2} \dots,$$

in welcher die Buchstaben wieder dieselbe Bedeutung haben wie in §. 6, bezieht sich auf constantes Volum, wie aus ihrer molecular-kinetischen Begründung unmittelbar hervorgeht.

Es sei μ die zur Zeit t im ganzen Systeme umgesetzte Menge in Grammolekeln, wobei wieder die auf einer Seite der Reaktionsgleichung stehenden Stoffe wie eine Molekel gerechnet werden sollen, und V das Volum des Systemes.

Dann ist $\frac{d\mu}{dt}$ die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Änderung von μ in den Zeittheilchen dt ist nun proportional der Zeit, der in der Volumeinheit in der Zeiteinheit eintretenden Umsetzung und dem Volum. Also $d\mu = \frac{dx}{dt} \cdot V dt$.

Die Volumänderung dV tritt in die Formel nicht ein.

Anders geschrieben:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d\mu}{dt} = \frac{dx}{dt}.$$

Bei Ableitung dieser Formel ist constantes Volum nicht vorausgesetzt; sie gilt also allgemein. Da $\mu = Vx$, so ist

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d \frac{\mu}{V}}{dt}.$$

Daraus ist unmittelbar ersichtlich, dass in $\frac{dx}{dt}$ das Volum als constant zu betrachten ist.

§. 94. Bezeichnet man die im reagierenden Systeme zur Zeit t enthaltene Menge des Stoffes M_1 mit μ_1 , die des Stoffes M_2 mit μ_2 u. s. w., so ist

$$A_1 - \xi_1 = \frac{\mu_1}{V}, \quad A_2 - \xi_2 = \frac{\mu_2}{V} \text{ u. s. w.}$$

Daher nimmt die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit die Form an

$$\frac{d\mu}{dt} = V \frac{dx}{dt} = \frac{k \mu_1^{n_1} \mu_2^{n_2} \dots}{V^{n_1+n_2+\dots-1}}. \quad (34)$$

Diese Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt ganz allgemein. Bei veränderlichem Volum ist das Volum als Function der jeweiligen Zusammensetzung des Systemes oder als Function der Zeit einzusetzen. Bei veränderlicher Temperatur ist auch k als Function der Temperatur und letztere als Function der Zeit einzuführen.

Man kann die Gleichung 34) selbstverständlich auch bei constantem Volum benützen; das ist in der That in einem einfachen speciellen Falle (bei der Esterbildung) bereits durch van t'Hoff¹ geschehen.

Die Geschwindigkeitsconstante ist von der Masse des reagierenden Systemes unabhängig, wie aus Gleichung 34) unmittelbar hervorgeht.

§. 95. Bei monomolecularen Reactionen ($n_1 = 1, n_2 = \dots = 0$) fällt das Volum aus der Gleichung 34) heraus. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also unabhängig von beliebigen während der Reaction stattfindenden Volumänderungen. Das entspricht dem bekannten Satze, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dieselbe ist, wenn die Reaction bei verschiedenen, aber während der Reaktionsdauer constanten Volumen vorgenommen wird.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 10, 671 (1877).

§. 96. Einen speciellen Fall der Reactionen bei veränderlichem Volum bilden die Gasreactionen bei constantem Drucke. Unter Voraussetzung der idealen Gasgesetze lässt sich die Gleichung 34) in folgender Weise umformen.

Das Volum einer Grammolekel ist in diesem Falle gegeben durch $\frac{RT}{p}$, wo R die Gasconstante, T die absolute Temperatur, p den (constanten) Druck bedeutet.

Es sei N die Zahl der beim Umsatze der in der Reactions-gleichung stehenden Mengen verschwindenden Grammolekel N_1 die Zahl der entstehenden Grammolekel.

Beim Umsatze der in der Reactions-gleichung stehenden Quantitäten ($\mu = 1$) vermehrt sich also das Volum um $(N_1 - N) \frac{RT}{p}$, beim Umsatze μ um $(N_1 - N) \frac{RT}{p} \mu$. Ist das Anfangsvolum (für $t = 0$, $\mu = 0$) V_0 , so ist das Volum zur Zeit t gegeben durch

$$V = V_0 + (N_1 - N) \frac{RT}{p} \mu. \quad 35)$$

Drückt man $N_1 - N$ durch die in der Reactions-gleichung auftretenden Coefficienten aus, so erhält man

$$N_1 - N = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots - (n_1 + n_2 + \dots).$$

Die Formel für die Reactions-geschwindigkeit in Gasen bei constantem Drucke wird daher

$$\frac{d\mu}{dt} = \frac{k \mu_1^{n_1} \mu_2^{n_2} \dots}{\left[V_0 + (N_1 - N) \frac{RT}{p} \mu \right]^{n_1 + n_2 + \dots - 1}}. \quad 36)$$

§. 97. Aus Gleichung 35) folgt, dass für $N_1 = N$ $V = V_0$ ist. Verlaufen Gasreactionen ohne Änderung der Molekelzahl, so ist bei constantem Drucke auch das Volum constant.

Der Verlauf der Gasreactionen bei constantem Drucke unterscheidet sich daher von dem Verlaufe bei constantem Volum nur, wenn die Reactionen mit Änderung der Molekelzahl verlaufen und außerdem nicht monomolecular sind (§. 95). Nur in diesem Falle ist daher bei constantem Drucke die

Anwendung der Gleichung 36) nothwendig. Bei monomolekularen Reactionen und bei Reactionen ohne Änderung der Molekelzahl kann auch bei constantem Drucke der Reactionsablauf nach der für constantes Volum giltigen Formel berechnet werden.

§. 98. Eine Reaction, deren Verlauf bei constantem Drucke nach Gleichung 36) berechnet werden muss, ist die Vereinigung des Knallgases zu Wasserdampf. Findet die Reaction nach der Gleichung $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ statt, so ist $n_1 = 2$, $n_2 = 1$, $\alpha_3 = 2$, wenn die Indices 1, 2, 3 sich der Reihe nach auf H_2 , O_2 und H_2O beziehen. Dann geht Gleichung 36) über in

$$\frac{d\mu}{dt} = \frac{k\mu_1^2\mu_2}{\left(V_0 - \frac{RT}{p}\mu\right)^2} = \frac{k(M_1 - 2\mu)^2(M_2 - \mu)}{\left(V_0 - \frac{RT}{p}\mu\right)^2}, \quad 37)$$

wenn M_1 die Anfangsmenge des Wasserstoffes, M_2 die Anfangsmenge des Sauerstoffes (in Grammolekeln) bedeutet. V_0 ist $\frac{RT}{p}(M_1 + M_2)$.

Sind Wasserstoff und Sauerstoff in äquivalenten Mengen vorhanden ($M_1 = 2M_2$), so wird $V_0 = \frac{3RTM_2}{p}$ und

$$\left(\frac{d\mu}{dt}\right)_p = \frac{4kp^2}{R^2T^2} \cdot \frac{(M_2 - \mu)^3}{(3M_2 - \mu)^2}.$$

Durch Integration erhält man, wenn man gleichzeitig die umgesetzte Menge in Bruchtheilen der Anfangsmenge $\left(x = \frac{\mu}{M_2}\right)$ einführt:

$$\frac{4kp^2}{R^2T^2} = \frac{1}{t} \left\{ \frac{8x - 6x^2}{(1-x)^2} - \log_{\text{nat}}(1-x) \right\}. \quad 38)$$

Dagegen hat man bei constantem Volum und äquivalenten Mengen, wenn der Anfangsdruck p_0 ist

$$\left(\frac{d\mu}{dt}\right)_V = \frac{4k(M_2 - \mu)^3}{V_0^2} = \frac{4kp_0^2(M_2 - \mu)^3}{9R^2T^2M_2^2}.$$

Daraus folgt durch Integration

$$\frac{4kp_0^2}{R^2T^2} = \frac{1}{t} \cdot \frac{9x - 4 \cdot 5x^2}{(1-x)^2}.$$

Aus den Geschwindigkeitsgleichungen sieht man, dass die Reaction bei constantem Volum langsamer verläuft als bei constantem Drucke. Für $t = 0$ sind die Ausdrücke identisch. Dann aber bleibt bei constantem Volum der Nenner unverändert, während er bei constantem Drucke fortwährend sinkt. Das entspricht dem Umstande, dass bei constantem Volum der Druck fortwährend sinkt.

Der Unterschied zwischen beiden Formeln wird um so größer, je weiter die Reaction fortschreitet. Bei kleinen Umsetzungen bleiben die Unterschiede klein.

§. 99. Ausgedehnte Versuchsreihen über die Geschwindigkeit der Knallgasvereinigung bei constantem Drucke sind in einer schönen Arbeit von Bodenstein¹ enthalten. Bodenstein hat seine Versuche so berechnet, wie wenn sie bei constantem Volum verlaufen wären; die Constanz der Geschwindigkeitscoefficienten war nicht besonders befriedigend, was Bodenstein dem bei dieser Reaction bekanntlich besonders großen Einflusse der Störungen zuschrieb. Indes zeigt eine von mir vorgenommene theilweise Neuberechnung der Constanten, dass die unbefriedigende Constanz zum Theile der principiell unrichtigen Berechnung Bodensteins zur Last fällt. Es sei jedoch gleich hervorgehoben, dass die wesentlichen Resultate der Bodenstein'schen Arbeit hiedurch nicht berührt werden.

Dass die Versuche mit erheblichen Störungen behaftet sind, hebt Bodenstein mit Recht hervor; das geht direct aus den Versuchszahlen hervor. Die umgesetzte Menge wurde z. B. in derselben Versuchsreihe (Tabelle 2, Rohr I) zur Zeit 50·19 mit 0·160, dagegen zur Zeit 61·62 nur mit 0·120 gefunden.

§. 100. Erheblich bessere Constanten als die Bodenstein'sche Berechnung gibt die Formel 37, beziehungsweise 38 bei den Versuchen mit Rohr II und äquivalenten Mengen. Ich stelle

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie, 29, 665 (1899). Die von mir berechneten Versuche befinden sich auf S. 681, 682, 692, 694 und 696.

im folgenden die von Bodenstein und von mir berechneten Constanten zusammen.

Versuchsreihe Tabelle 1, Rohr II (482°).

Zeit	20·8	34·0	48·4	62·9	79·3	96·0
k nach Boden-						
stein.....	0·339	0·288	0·262	0·261	0·244	0·264
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach						
Formel 38) ..	0·0418	0·0351	0·0316	0·0312	0·0288	0·0306

Bei dieser Versuchsreihe stimmen beide Formeln ungefähr gleich schlecht; bei der ersten Beobachtung stimmt sogar Formel 38) schlechter. Indes ist diese Versuchsreihe zur Prüfung des Unterschiedes der beiden Formeln wenig geeignet, da der größte erzielte Umsatz nur 23·64% betrug.

Versuchsreihe Tabelle 2, Rohr II (509°).

Zeit	8·82	19·01	31·81	46·87	63·40	77·10	100·17
k nach Boden-							
stein.....	1·06	1·18	1·23	1·27	1·48	1·25	1·36
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach							
Formel 38) ..	0·118	0·126	0·126	0·125	0·139	0·117	0·122

Der höchste Umsatz betrug 52·8%. Hier zeigt sich Formel 38) entschieden überlegen. Sieht man von der offenbar mit einem Fehler behafteten Beobachtung für $t = 63·40$ ab, so stimmen die Constanten recht gut, während sie nach der Bodenstein'schen Berechnung erheblich schlechter stimmen und einen ausgesprochen aufsteigenden Gang zeigen.

Versuchsreihe Tabelle 4 A, Rohr II (572°).

Zeit	0·99	1·60	5·16	14·70	22·82	26·09	30·50
k nach Boden-							
stein.....	10·6 ¹	9·5	11·9	14·9	21·9	17·1	16·3
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach							
Formel 38)...	1·04	0·91	1·02	1·13	1·48	1·18	1·10

¹ In der Abhandlung steht irrthümlich 14·2.

Versuchsreihe Tabelle 10, Rohr II (600°).

Zeit	0·716	1·38	2·41	2·95	3·82	5·47
k nach Boden-						
stein.....	17·0	16·7	16·2	16·7	18·6	18·8
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach						
Formel 38) ...	1·52	1·54	1·34	1·38	1·49	1·44

Versuchsreihe Tabelle 6, Rohr II (638°).

Zeit	0·39	0·55	0·84	1·08	1·49	1·72	1·73
k nach Boden-							
stein.....	59·9	65·9	60·7	65·0	61·9	68·0	63·3
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach							
Formel 38) ..	4·89	5·30	4·79	5·02	4·63	4·98	4·53

Versuchsreihe Tabelle 7, Rohr II (652°).

Zeit	0·227	0·346	0·447	0·703	1·97	2·67
k nach Boden-						
stein.....	87·3	71·7	77·1	77·0	67·5	94·8
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach						
Formel 38).....	6·86	5·60	5·89	5·70	4·53	5·89

Versuchsreihe Tabelle 8, Rohr II (670°).

Zeit	0·197	0·449	0·715	1·134	1·490	2·398
k nach Boden-						
stein.....	101·0	77·9	80·2	90·2	90·8	95·7
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach						
Formel 38)...	8·17	6·04	5·99	6·36	6·33	6·12

Versuchsreihe Tabelle 9, Rohr II (689°).

Zeit	0·178	0·336	0·479	0·623	0·651	1·009
k nach Boden-						
stein.....	168	163	168	163	161	154
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach						
Formel 38)...	12·7	11·7	11·7	11·1	10·9	9·93

Da die Mittelwerte der Constanten und die mittleren Fehler der einzelnen Werte durch die erheblichen zufälligen Versuchsfehler stark beeinflusst werden, ist die graphische Darstellung der Resultate das geeignetste Mittel zur Prüfung, ob die Berechnung nach Bodenstein oder nach Formel 38) bessere Resultate gibt.

In der beiliegenden Darstellung sind als Abscissen die umgesetzten Mengen gewählt, um einen für alle Versuchsreihen einheitlichen Maßstab zu haben. (Es sei hiebei auf eine in Tabelle 6 auftretende Störung aufmerksam gemacht. Der vorletzte eingerahmte Punkt ist zeitlich der letzte. Der gefundene Umsatz war zur Zeit 1.72 0.452, zur Zeit 1.73 0.433.)

Als Ordinaten sind die berechneten Constanten in willkürlichen, für jede Versuchsreihe und Berechnung verschiedenen Maßstäben aufgetragen, um ein übersichtliches Bild zu bekommen.

Die Curven sollen der Abscissenaxe parallele Gerade sein. Dagegen verstoßen zunächst bei beiden Berechnungen Tabelle 1 und je der erste Wert in Tabelle 7 und 8. Es handelt sich da durchwegs um geringe Umsätze, also um Bedingungen, wo ein erheblicher Unterschied zwischen den beiden Berechnungen nicht auftreten kann.

Ferner zeigen beide der Tabelle 9 entsprechenden Curven einen absteigenden Gang, und zwar die der Gleichung 38) entsprechende Curve stärker als die Bodenstein'sche. Diese Versuchsreihe ist bei einer Temperatur ausgeführt, die nur 10 bis 20° unter der Explosionstemperatur liegt. Unter diesen Umständen ist ein abnormer Reactionsverlauf nicht unwahrscheinlich.

Die Curven der Tabellen 2, 10, 6, 7 und 8 (die beiden letzteren mit Hinweglassung der ersten Beobachtung) zeigen deutlich die Überlegenheit der Formel 38). Denn die Curven nach Bodenstein haben unverkennbar einen aufsteigenden Gang (insbesondere bei Tabelle 2 und 8), welcher bei der Berechnung nach Formel 38) verschwindet. Die nach dieser Formel berechneten Constanten fallen bei Tabelle 10, 2, 7 und 8 (bei letzteren drei nach Hinweglassung je eines Wertes) ziemlich

befriedigend aus. Nur Tabelle 6 gibt auch nach Gleichung 38) schlechte Constanten.

Die Tabelle 4A ist in die graphische Darstellung nicht aufgenommen, da der Umsatz bis 71·4% anstieg. Die Überlegenheit der Formel 38) ist bei dieser Versuchsreihe aus den Zahlen unmittelbar ersichtlich.

§. 101. Ähnlich gestaltet sich die Sache bei den Versuchen mit äquivalenten Mengen im Rohre I.

Versuchsreihe Tabelle 1, Rohr I (482°).

Zeit	41·3	67·1	95·7	124·3	156·5	189·5
k nach Boden-						
stein.....	0·0530	0·0557	0·0543	0·0651	0·0636	0·0829
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach						
Formel 38)...	0·00666	0·00696	0·00676	0·00798	0·00776	0·01005

Der höchste Umsatz war nur 17%. Daher kann ein erheblicher Unterschied zwischen beiden Berechnungen nicht auftreten.

Versuchsreihe Tabelle 2, Rohr I (509°).

Zeit	17·39	37·19	121·70	192·00
k nach Boden-				
stein.....	0·257	0·216	0·250	0·398
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach Formel 38)...	0·0310	0·0243	0·0288	0·0374

Ich habe aus dieser ziemlich unregelmäßig verlaufenen Versuchsreihe nur wenige Werte berechnet. Sie genügen, um zu zeigen, dass die Schwankungen der Constanten durch die Berechnung nach Formel 38) vermindert werden.

Versuchsreihe Tabelle 6, Rohr I (638°).

Zeit	0·77	1·08	1·67	2·15	2·98	3·47	3·48
k nach Boden-							
stein.....	31·1	33·0	35·4	51·5	43·9	39·6	38·4
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach							
Formel 38)...	2·57	2·70	2·78	3·79	3·17	2·83	2·76

Auch hier gibt Formel 38) constantere Werte. Unregelmäßiger verläuft die folgende Versuchsreihe:

Versuchsreihe Tabelle 4 A, Rohr I (572°).

Zeit	1·96	5·45	14·93	22·72	42·35	47·82	58·81
k nach Boden-							
stein.....	2·83	2·27	2·48	2·07	2·42	2·15	4·09 ¹
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach							
Formel 38) ..	0·280	0·222	0·226	0·186	0·200	0·177	0·304

Es ist unverkennbar, dass die Versuche im Rohre I größeren Störungen unterworfen waren als im Rohre II. Rohr I war ein weites U-Rohr, Rohr II ein enges Schlangenrohr. Es liegt daher nahe, zu vermuthen, dass die Unregelmäßigkeiten der Versuche zum großen Theile durch unvollständige Ableitung der Reactionswärme und durch Strömungen in der Röhre hervorgerufen werden. Letztere mischen Theile des Gases, in denen die Reaction bereits weiter fortgeschritten ist, mit solchen, in denen der Umsatz erst einen geringen Betrag erreicht hat, und bewirken daher eine Abweichung von der bei der Rechnung gemachten Voraussetzung, dass die auftretenden Concentrationsänderungen nur durch die Reaction hervorgerufen werden.

Beide Störungen müssen im Rohre I wirksamer sein als im Rohre II.

§. 102. Bei den Versuchen mit nicht äquivalenten Mengen gibt die Formel 37) keine besseren Resultate als die Bodenstein'sche Berechnung. Die von Bodenstein berechneten Constanten dieser Versuche zeigen meistens einen deutlichen Gang, indem sie mit steigender Zeit fallen. Dieser Gang wird noch ausgesprochener bei Anwendung der Formel 37). Es ist kaum zu bezweifeln, dass bei diesen Versuchen besondere Störungen mitwirkten, welche bei den Versuchen mit äquivalenten Mengen keine Rolle spielten. Bodenstein hebt selbst verschiedene auffällige Erscheinungen bei diesen Versuchen hervor.²

¹ In der Abhandlung steht irrthümlich 3·24.

² A. a. O., S. 683.

Für das Gemisch $4\text{H}_2 + \text{O}_2$ ergibt sich die Formel

$$\frac{4kp^2}{R^2T^2} = \frac{1}{t} \left\{ -\frac{4.5x}{2-x} + 34.538775 \log \left(1 - \frac{x}{2} \right) - 36.84136 \log (1-x) \right\}, \quad 39)$$

für $2\text{H}_2 + 2\text{O}_2$

$$\frac{4kp^2}{R^2T^2} = \frac{1}{t} \left\{ \frac{9x}{1-x} + 6.907755 \log (1-x) - 9.21034 \log \left(1 - \frac{x}{2} \right) \right\}. \quad 40)$$

Im folgenden sind die nach diesen Formeln berechneten Constanten mit den von Bodenstein berechneten zusammengestellt.

Tabelle IV B, Rohr I.

Zeit	1.82	1.82	2.79	3.75	4.74	5.37	7.37
k nach Bodenstein	3.38	2.85	3.21	2.45	2.47	1.99	1.65
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach							
Formel 39).....	0.337	0.282	0.311	0.242	0.242	0.198	0.161

Tabelle IV B, Rohr II.

Zeit	1.14	1.14	1.76	2.37	2.99	3.38	4.77	6.06	12.50
k nach Bodenstein	15.7	15.9	15.6	15.6	14.2	14.3	12.7	12.0	12.0
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach									
Formel 40)	1.52	1.53	1.47	1.45	1.30	1.30	1.13	1.05	0.98

Tabelle IV C, Rohr I.

Zeit	1.06	1.30	7.23
k nach Bodenstein	3.16	2.44	1.50
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach Formel 40)	0.299	0.243	0.147

Tabelle IV C, Rohr II.

Zeit.....	0.43	0.44	0.53	0.67	0.85	1.02	1.30	1.56	1.92	2.13	3.05
k nach Boden-											
stein.....	28.0	28.5	26.6	27.0	26.9	27.1	25.1	25.4	24.4	25.9	25.8
$\frac{4kp^2}{R^2T^2}$ nach											
Formel 39)	2.73	2.78	2.56	2.55	2.56	2.55	2.35	2.34	2.23	2.33	2.18

§. 103. Im ganzen glaube ich sagen zu können, dass die Neuberechnung den Wert der Versuche Bodensteins mit Rohr II nur noch deutlicher hervortreten lässt und dass sie, indem sie einen Unterschied zwischen den Röhren I und II erkennen lässt, zur Aufklärung der Störungen einen Beitrag liefert.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine allgemeine Form der Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten in homogenen Systemen bei constantem Volum entwickelt, welche alle Arten von Reactionen (Nebenwirkungen, Gegenwirkungen, Folgewirkungen, katalytische Wirkungen) umfasst.

2. Mit Hilfe dieser allgemeinen Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeiten wird untersucht, wie die Reaktionsgleichungen beschaffen sein müssen und welche Bedingungen außerdem erfüllt sein müssen, damit

α) die Geschwindigkeiten zweier nebeneinander verlaufender Reactionen in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse stehen;

β) die Concentration eines Stoffes unverändert bleibt, welcher durch nebeneinander verlaufende Reactionen theils gebildet, theils verbraucht wird;

γ) die Mengenänderungen zweier Stoffe in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse stehen. Hievon wird auf das constante Umwandungsverhältnis bei der Cinchoninumlagerung (Skraup) Anwendung gemacht.

3. Es wird gezeigt, wie die Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten bei wechselndem Volum und insbesondere bei Gasen unter constantem Drucke aufzustellen sind. Die erhaltenen Formeln werden zur Berechnung der Versuche von Bodenstein über die Bildung von Wasserdampf aus Knallgas verwendet.

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

III. Abhandlung:

Über die Veresterung der 3- und 4-Nitrophthalsäure

von

Rud. Wegscheider und Alfred Lipschitz.

(Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1900.)

A. Experimenteller Theil.¹

Die zu meinen Versuchen erforderlichen Nitrophthalsäuren habe ich durch Nitrieren von 200 g Phtalsäure nach der Vorschrift von O. Miller (A. 208, 224) dargestellt und gereinigt. Da einerseits die Methylester der beiden isomeren Nitrophthalsäuren noch gar nicht bekannt waren, anderseits zu erwarten stand, dass sie einen höheren Schmelzpunkt besitzen und daher leichter krystallisieren würden, als die entsprechenden Äthylester, habe ich die Darstellung der Methylester unternommen und theile im Nachstehenden die dabei gemachten Erfahrungen mit.

a) Esterification der 3-(α)-Nitrophthalsäure.

I. Esterification mit Alkohol und Salzsäure.

Erster Versuch.

10 g Säure wurden mit 30 g absolutem Methylalkohol gelöst und eine Stunde am Wasserbade mit trockenem Salzsäuregas behandelt, über Nacht stehen gelassen und am anderen Tage mit Wasser versetzt, wobei eine ganz schwache Trübung

¹ Von Alfred Lipschitz.

eintrat. Da bei längerem Stehen keine Zunahme der Trübung zu bemerken war, wurde die Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und die etwas concentrirten Ätherauszüge mit sehr verdünnter Kalilauge solange gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit deutlich alkalisch reagierte. Diese wurde sodann mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich ein Öl abschied, das nach wenigen Augenblicken besonders beim Schütteln zu einer schwach gelblich gefärbten Krystallmasse erstarrte.

Die ätherische Lösung hinterließ beim Abdunsten einen minimalen Rückstand, der nicht weiter untersucht werden konnte und vielleicht Neutralester war.

Die angesäuerte Lösung wurde gleichfalls mit Äther ausgeschüttelt, wobei die Krystalle wieder in Lösung giengen, und der Ätherrückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten schied sich ein saurer Ester in schwach gelblich gefärbten, rechteckigen Täfelchen aus, die abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Das Filtrat wurde stark eingeeengt und schied beim Stehen noch geringe Mengen der Estersäure, beim vollständigen Eindampfen freie Säure (Schmelzpunkt 210°) aus, die offenbar mit geringen Mengen Estersäure verunreinigt war.

Zur vollständigen Reinigung wurde die Estersäure, welche ich in Übereinstimmung mit der von Wegscheider (Mon. 16, 141) gebrauchten Bezeichnungsweise 3-Nitrophthal- β -Methylestersäure nennen will, noch zweimal aus Wasser umkrystallisiert und zeigte dann den constanten Schmelzpunkt von 157° bis 158° . Die Ausbeute an saurem Ester betrug 72% der theoretischen.

0.6005 g der lufttrockenen Substanz zeigten weder im Vacuum, noch nach dem Trocknen bei 100° einen erheblichen Gewichtsverlust (0.0006 g).

Die Analyse der trockenen Substanz ergab die folgenden Werte:

- I. 0.1427 g Substanz gaben 0.2498 g Kohlensäure und 0.0403 g Wasser.
- II. 0.1932 g Substanz gaben 0.1967 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{COOH})(\text{COOCH}_3)$
C.....	47.74	—	48.00
H.....	3.14	—	3.11
OCH_3	—	13.43	13.78

Zweiter Versuch.

5 g Säure wurden in 30 g absolutem Methylalkohol gelöst, mit trockenem Salzsäuregas in der Kälte gesättigt, sodann aufgekocht und 3 Stunden am Wasserbade mit gasförmigem Chlorwasserstoff behandelt. Während des Erkaltens wurde gleichfalls Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet und die Lösung sodann über Nacht stehen gelassen. Am anderen Tage wurde neuerdings unter Durchleiten von Chlorwasserstoff aufgekocht und die klare Lösung nach dem Erkalten ungefähr mit der vier- bis fünffachen Menge Wasser versetzt. Nach einiger Zeit schied sich ein graugefärbter, flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt und in Äther gelöst wurde. Das Filtrat wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, die beiden ätherischen Lösungen mit sehr verdünnter Kalilauge bis zur alkalischen Reaction gewaschen und dann abdestilliert. Es hinterblieb eine geringe Menge unreinen Neutralesters (Schmelzpunkt 63°). Die alkalischen Lösungen wurden mit Salzsäure versetzt und schieden nach einiger Zeit reichliche Mengen der β -Estersäure aus, die abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert wurde. Aus dem Filtrate wurden durch Ausschütteln mit Äther noch geringe Mengen unreiner β -Estersäure gewonnen. Ausbeute an Neutralester gegen 4%, an β -Estersäure über 80% der theoretischen.

II. Esterification mit Alkohol und Schwefelsäure.

Erster Versuch.

5 g Säure wurden in 25 g absolutem Methylalkohol gelöst, vorsichtig mit 5 cm^3 concentrirter Schwefelsäure versetzt, sodann 3 Stunden am Wasserbade erhitzt und über Nacht

stehen gelassen. Am anderen Tage wurde die klare Lösung mit Wasser versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die etwas concentrirten Ätherauszüge wurden wieder mit sehr verdünnter Kalilauge bis zur alkalischen Reaction gewaschen. Der Äther hinterließ beim Abdestilliren einen erheblichen Rückstand, der in starkem Methylalkohol gelöst und in der Wärme bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt wurde. Nach längerem Stehen krystallisierte der größte Theil des Neutralesters in schwach gelblich gefärbten, strauchartig verzweigten Krystallaggregaten aus. Schmelzpunkt 67 bis 68°. Auf neuerlichen Wasserzusatz erhält man noch geringe Mengen etwas unreineren Neutralesters (Schmelzpunkt 65°), desgleichen beim vollständigen Eindampfen der Mutterlauge. Aus der alkalischen Lösung konnte durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther nur unreine freie Säure vom Schmelzpunkte 210° bis 212° gewonnen werden. Ausbeute an Neutralester 21% der theoretischen.

Da die schon von O. Miller beobachtete Bildung von Neutralester bei der directen Esterification von V. Meyer (B. 27, III, 3151) bezweifelt wurde mit Hinweis darauf, dass der durch Kohlensäureabspaltung möglicherweise entstandene Nitrobenzoesäureester nahezu denselben Schmelzpunkt zeige, wie der entsprechende Nitrophtalsäureester, und diese Schmelzpunktsgleichheit auch bei dem von mir dargestellten Methyl-ester zutrifft, habe ich den Neutralester wieder verseift und daraus Nitrophtalsäure vom Schmelzpunkte 218° erhalten. Hiedurch ist dargethan, dass die Vermuthung von V. Meyer unzutreffend ist.

Zweiter Versuch.

5 g Säure wurden in 50 g absolutem Methylalkohol gelöst, langsam mit 20 g concentrirter Schwefelsäure versetzt, eine Stunde am Wasserbade erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage wurde Wasser zugesetzt und die Lösung erschöpfend ausgeäthert. Die concentrirten Ätherauszüge wurden wie in den vorhergehenden Versuchen mit sehr verdünnter Kalilauge gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit

alkalisch reagierte, und der Äther sodann vollständig abdestilliert. Es hinterblieb eine geringe Menge unreinen Neutral-esters. Die alkalische Lösung wurde wieder mit Salzsäure angesäuert und schied nach einiger Zeit reichliche Mengen der β -Estersäure aus, die abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert wurde. Das Filtrat liefert beim Ausäthern noch geringe Mengen unreiner β -Estersäure. Ausbeute an Neutralester ungefähr 3%, an β -Estersäure 67% der theoretischen.

III. Esterification mit gleichen Theilen Alkohol und Schwefelsäure.

5 g bei 100° getrocknete und fein verriebene Säure wurden in eine erkaltete Mischung von 50 cm³ absolutem Methyloalkohol und 50 cm³ concentrirter Schwefelsäure eingetragen und 5 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit viel Wasser verdünnt und erschöpfend ausgeäthert. Die concentrirten Ätherauszüge wurden mit sehr verdünnter Kalilauge gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit deutlich alkalisch reagierte. Der Äther hinterließ beim Abdestillieren keinen merklichen Rückstand. Die alkalische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mehrmals mit Äther extrahiert. Der Rückstand, welcher nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb, wurde mit Benzol einigemal ausgekocht, um die Estersäure von der freien Säure zu trennen, das Benzol heiß filtriert, stark eingeengt und mit Ligroin gefällt. Die erhaltene Estersäure wurde einmal aus Wasser umkrystallisiert und erwies sich identisch mit der durch Esterification mit Alkohol und Salzsäure gewonnenen β -Estersäure vom Schmelzpunkte 157°. Ausbeute ungefähr 9% der theoretischen.

IV. Esterification des Silbersalzes mit Jodmethyl.

Da sich der Neutralester durch directe Esterification nicht in größeren Quantitäten darstellen ließ, habe ich das nach den Angaben von O. Miller (A. 208, 240) bereitete Silbersalz der Säure mit Jodmethyl behandelt. 20 g bei 100° getrocknetes Silbersalz wurden in 35 g Benzol vertheilt und durch einen Tropftrichter langsam unter Umschwenken 20 g Methyljodid

zufließen gelassen. Hierauf wurde das Gemisch eine Stunde am Wasserbade erhitzt und sodann das Benzol und überschüssige Jodmethyl abdestilliert. Der Rückstand wurde mehrmals mit starkem Methylalkohol extrahiert, aus dem der Neutralester nach starkem Einengen der Lösung in schwach gelblich-gefärbten Nadeln krystallisierte. Die Lauge lieferte beim Versetzen mit Wasser noch geringe Mengen des Esters. Der so erhaltene Neutralester wurde wie in Abschnitt II (Versuch 1) durch Lösen in starkem Alkohol und Versetzen mit Wasser bis zur bleibenden Trübung gereinigt und zeigte dann den Schmelzpunkt 67 bis 68°. Ausbeute nahezu quantitativ.

Die Analyse der Substanz ergab folgenden Wert:

0.2577 g im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0.5034 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{COOCH}_3)_2$
OCH_3	25.77	25.94

V. Partielle Verseifung des Neutralesters.

5 g Neutralester wurden in 50 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst, mit der für die Bildung von Estersäure berechneten Menge Kalilauge (2.8 cm^3 vom Gehalte 0.4185 g im Kubikcentimeter) vorsichtig versetzt und solange am Wasserbade erhitzt, bis die alkalische Reaction verschwunden war (ungefähr 1 Stunde). Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, wobei eine leichte Trübung eintrat und sodann mit Äther ausgeschüttelt, um den unverändert gebliebenen Neutralester zu entfernen. Die ausgeschüttelte Lösung wurde dann mit Salzsäure angesäuert und schied nach einiger Zeit kleine Krystalle aus, die sich schon durch den Habitus von der früher erhaltenen Estersäure unterschieden. Die Krystalle wurden abgesaugt, das Filtrat erschöpfend ausgeäthert und sowohl der Ätherrückstand, als auch die abgesaugten Krystalle zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 75% der theoretischen.

0·6030 g lufttrockene Substanz zeigte nach 20stündigem Stehen im Vacuum nur 0·0032 g Gewichtsverlust und wurde daher bei 100° getrocknet.

0·4995 g Substanz verloren bei 100° 0·0368 g an Gewicht.

Berechnet für 1 Molekül Wasser . . . 0·0370 g.

Die krystallwasserfreie Substanz zeigt einen Schmelzpunkt von 144 bis 145°, während sie im wasserhaltigen Zustande bei raschem Erhitzen noch unter 100° schmilzt.

0·3005 g krystallwasserfreier Substanz gab 0·3137 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2(\text{COOH})(\text{COOCH}_3)$	Gefunden
OCH_3	13·78	13·77

Die Estersäure vom Schmelzpunkte 144 bis 145° nenne ich 3-Nitrophthal- α -Methylestersäure.

VI. Esterification des Anhydrides mit Alkohol.

Da sich weder in der Arbeit von Miller, noch in einer anderen diesbezüglichen Abhandlung eine Angabe über die Darstellung des Anhydrids der 3-Nitrophthalsäure fand, habe ich versucht, dasselbe durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Schmelzen (220°) darzustellen, habe aber auch im Kohlensäurestrom immer nur eine braungefärbte, mit Zersetzungsproducten verunreinigte Schmelze erhalten, welche den Geruch von Stickstoffdioxid und bitteren Mandeln besaß.

Ich versuchte daher, das Anhydrid durch Einwirkung von Acetylchlorid darzustellen.

5 g bei 100° getrocknete und fein zerriebene Säure wurden mit 100 g Acetylchlorid solange am Wasserbade erhitzt, bis nahezu alles in Lösung gegangen war. Die erkaltete Lösung wurde sodann rasch über Glaswolle filtriert und ungefähr auf ein Fünftel des Volumens eingeeengt. Die erkaltete Lösung scheidet nach einiger Zeit das Anhydrid in blassgelb gefärbten

Nadeln aus, die rasch abgesaugt und mit sehr wenig absolutem Alkohol und Äther gewaschen wurden. Das Anhydrid wurde sodann zwischen Filtrierpapier abgepresst, fein zerrieben und bei 100° getrocknet. Es lässt sich aus wasserfreiem Benzol umkrystallisieren und zeigt einen Schmelzpunkt von 162°, der mit dem angegebenen (B. 15, 1127) von 163 bis 164° nahezu übereinstimmt. Ausbeute 60 bis 70% der theoretischen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die folgenden Werte:

- I. 0.1608 g Substanz gaben 0.0213 g Wasser und 0.2913 g Kohlensäure.
- II. 0.1862 g Substanz gaben 0.0269 g Wasser und 0.3377 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_5(NO_2)(C_2O_3)$
C	49.41	49.46	49.74
H	1.58	1.60	1.55

5 g des so bereiteten Anhydrids wurden in 100 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst und ungefähr 2 Stunden am Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde der größte Theil des Alkoholes abdestilliert und die concentrirte Lösung nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Es schied sich die auch bei der partiellen Verseifung erhaltene α -Estersäure aus, die abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert, den richtigen Schmelzpunkt von 144° zeigte. Die Laugen liefern durch Ausäthern noch geringe Mengen der α -Estersäure. Ausbeute über 90% der theoretischen.

VII. Esterification des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl.

3 g Säure wurden in wenig Wasser vertheilt und mit 20.3 cm^3 Kalilauge vom Gehalte 0.0785 g im Kubikcentimeter genau neutralisiert, wobei vollständige Lösung eintrat. Sodann wurden neuerdings 3 g Säure hinzugefügt und unter schwachem Erwärmen gelöst. Die so erhaltene klare Lösung wurde stark eingeeengt und schied beim Erkalten nach einiger Zeit das saure Kalisalz in feinen, langen, seidenglänzenden Nadeln aus, die

abgesaugt und mit sehr wenig Wasser und starkem Alkohol nachgewaschen wurden. Durch neuerliche Concentration der Laugen erhält man weitere Mengen des sauren Kalisalzes.

Krystallwasserbestimmung.

0·4276 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0417 g Wasser.

Bei weiterem Erhitzen auf 125 und 160° zeigte sich keine merkliche Gewichtsabnahme.

Berechnet für $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser... 0·0418 g Gewichtsverlust;

gefunden 0·0417 g.

0·2364 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0830 g Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{COOH})(\text{COOK})$	Gefunden
K	15·67	15·74

6 g trockenes Kalisalz (entsprechend 5 g Säure) wurden fein verrieben, mit 30 cm^3 absolutem Methylalkohol übergossen, mit 10 g Jodmethyl versetzt und 20 Stunden mit Rückflußkühler am Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, bis Lösung des unveränderten Kalisalzes und des gebildeten Jodkaliums eingetreten war. Die etwas trübe Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Äther mehrmals extrahiert. Die concentrirten Ätherauszüge, welche durch freies Jod schwach gefärbt waren, wurden mit sehr verdünnter schwefeliger Säure entfärbt und der Rückstand, welcher nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb, wurde mehrmals mit Benzol ausgekocht. Die Benzol-
auszüge wurden noch heiß filtriert und stark abdestilliert. Beim Erkalten scheidet sich eine geringe Menge der α -Estersäure vom Schmelzpunkte 144° aus, deren vollständige Ausscheidung durch Zusatz von Ligroin beschleunigt werden kann. Ausbeute etwas über 2% der theoretischen.

VIII. Esterification mit Alkohol im Rohre.

5 g Säure wurden im Einschmelzrohre mit 30 cm^3 absolutem Methylalkohole 8 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt mit Alkohol herausgespült und bis zur Trockene abdestilliert. Der fein zerriebene Rückstand wurde sodann mehrmals mit Benzol ausgekocht, das Benzol heiß filtriert und stark abdestilliert. Beim Erkalten scheidet sich die α -Estersäure vom Schmelzpunkte 144° aus. Aus den Laugen erhält man durch Füllen mit Petroläther noch geringe Mengen der α -Estersäure, die wie früher aus Wasser umkrystallisiert wurde. Ausbeute ungefähr 13% der theoretischen.

IX. Constitution der Estersäuren.

Um die Constitution der beiden isomeren Estersäuren zu ermitteln, habe ich ihre Reactionen mit einigen Metallsalzen und die der *o*- und *m*-Nitrobenzoesäure mit einander verglichen und außerdem versucht, von den Silbersalzen der beiden Nitrophthalestersäuren durch Abspaltung von Kohlensäure zu Nitrobenzoesäureestern zu gelangen und aus diesen durch Verseifung die gut bekannten Nitrobenzoesäuren darzustellen.

Die zu den Fällungen mit Metallsalzen verwendeten äquivalenten Lösungen waren ungefähr einprocentig und enthielten in 100 cm^3 Wasser je 0.632 g der wasserfreien Phtalsäuren, je 1 g der käuflichen Nitrobenzoesäuren und je 1.347 g der Estersäuren, welche mit der berechneten Menge Ammoniak genau neutralisiert worden waren. Untersucht wurden die Reactionen mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid, neutralem Bleiacetat, Eisenchlorid, Kupfersulfat, Eisenvitriol, Alaun, Zinkvitriol, Baryumchlorid, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat, von denen jedoch die drei letztgenannten überhaupt keine Fällung ergaben. Zinksulfat gab nur mit *p*-Nitrobenzoesäure eine leichte Trübung.

Aus den Reactionen mit den anderen Salzen lassen sich, wie die nachstehende Tabelle zeigt, zwar Anhaltspunkte zur Unterscheidung der beiden Estersäuren, aber nur in geringem Maße zur Ermittlung der Constitution gewinnen.

Ich theile im folgenden zugleich die analogen, auf die 4-Nitrophthalsäure bezüglichen Beobachtungen mit.

	<i>o</i> -Nitrobenzoesäure	<i>m</i> -Nitrobenzoesäure	3-Nitrophthal- β -Methylester- säure	3-Nitrophthal- α -Methylester- säure
AgNO_3	Keine Fällung	Sofort schwacher Niederschlag. Nach einiger Zeit stärker werdend	Keine Fällung	Keine Fällung
HgCl_2	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung
$\text{Pb}(\text{O}_2\text{H}_3\text{C}_2)_2$	Sehr schwache Trübung	Beim ersten Tropfen starker Niederschlag. Im Überschusse löslich	Keine Fällung	Beim ersten Tropfen starker Niederschlag. Im Überschusse leicht löslich
Fe_2Cl_6	Beim ersten Tropfen deutliche Trübung	Beim ersten Tropfen deutliche Trübung	Keine Fällung. Nach längerem Stehen sehr schwache Trübung	Beim ersten Tropfen deutliche Trübung
CuSO_4	Keine Fällung. Bei längerem Stehen sehr schwache Trübung	Starker Niederschlag. Grob krystallinisch	Keine Fällung	Keine Fällung
FeSO_4	Sehr schwache Trübung	Ganz leichte Trübung	Keine Fällung	Sehr schwache Trübung
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	Keine Fällung	Leichte Trübung; nach einiger Zeit stärker werdend	Keine Fällung	Keine Fällung. Nach einiger Zeit leichte Trübung

	<i>p</i> -Nitrobenzoesäure	4 Nitrophthalmylester- säure	3-Nitrophthalsäure	4-Nitrophthalsäure
AgNO_3	Beim ersten Tropfen deutlicher Niederschlag	Keine Fällung	Beim ersten Tropfen Trübung, die wieder verschwindet. Mit Überschuss bleibender Niederschlag	Beim ersten Tropfen Trübung, die beim Schütteln verschwindet. Mit Überschuss bleibender Niederschlag
HgCl_2	Keine Fällung. Bei längerem Stehen leichte Trübung	Keine Fällung	Nach längerer Zeit leichte Trübung	Nach langem Stehen ganz schwache Trübung
$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Pb}$	Beim ersten Tropfen starker Niederschlag. Im Überschusse löslich	Beim ersten Tropfen starker Niederschlag. Im Überschusse schwer löslich	Beim ersten Tropfen starker Niederschlag. Im Überschusse löslich	Beim ersten Tropfen Niederschlag. Im Überschusse unlöslich
Fe_2Cl_6	Beim ersten Tropfen deutliche Trübung. Vielleicht etwas schwächer als bei <i>o</i> - und <i>m</i> -Säure	Beim ersten Tropfen deutliche Trübung	Kaum merkbare Trübung	Kaum merkbare Trübung
CuSO_4	Starker Niederschlag. Fein kristallinisch	Keine Fällung	Keine Fällung. Bei längerem Stehen sehr schwache Trübung	Keine Fällung
FeSO_4	Sehr leichte Trübung	Keine Fällung	Sehr leichte Trübung	Sehr leichte Trübung
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	Sofort starke Trübung. In der Wärme leicht löslich	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung

Zur Unterscheidung der α - und β -Estersäure kann die Reaction mit Bleizucker, Eisenchlorid und eventuell mit Alaun dienen. Das Verhalten gegen Bleiacetat und Alaun deutet darauf hin, dass die 3-Nitrophtal- α -Methylestersäure der *m*-Nitrobenzoesäure, die β -Estersäure der *o*-Nitrobenzoesäure analog ist. Das steht im Einklange mit den im folgenden aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Constitutionsformeln.

Darstellung der Silbersalze.

Die Silbersalze der beiden Estersäuren habe ich in gleicher Weise hergestellt. Die fein verriebenen Estersäuren wurden genau in der berechneten Menge verdünnten Ammoniaks in der Kälte gelöst und mit einer concentrirten Silbernitratlösung, welche einen geringen Überschuss über die berechnete Menge Silbernitrat enthielt, gefällt. In beiden Fällen schied sich nach ganz kurzer Zeit ein reichlicher Niederschlag aus, der nach einigen Stunden abgesaugt und mit sehr wenig Wasser und starkem Alkohol nachgewaschen wurde. Aus den Laugen konnten beim Einengen noch erhebliche Mengen der Silbersalze gewonnen werden, die unrein und grau gefärbt waren, einer weiteren Reinigung jedoch nicht unterzogen wurden. Die Silbersalze wurden bei 100° getrocknet und lassen sich dann ohne merkliche Veränderung in verschlossenen Gefäßen auch am Lichte einige Zeit aufbewahren. Das Silbersalz der β -Estersäure fällt krystallinisch, das der α -Estersäure flockig aus. Letzteres wird im trockenen Zustande beim Reiben stark elektrisch.

I. 0·3205 g bei 100° getrocknetes Silbersalz der β -Estersäure gaben beim vorsichtigen Zersetzen in einem weiten Porzellantiegel 0·1045 g metallisches Silber.

II. 0·3263 g des Silbersalzes der α -Estersäure gaben 0·1058 g metallisches Silber.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
		$C_6H_3(NO_2)(COOCH_3)(COOAg)$
I.	II.	
Ag	32·60	32·53

Zersetzung der Silbersalze.

Je 1 g der Silbersalze wurde in einem weiten Glasröhrchen unter Durchsaugen eines mäßigen Luftstromes, der durch Kalilauge von Kohlensäure befreit war, im Paraffinbade vorsichtig erhitzt. Die Zersetzungsproducte wurden in Barytwasser geleitet, um das Auftreten von Kohlensäure beobachten zu können. Bei dem Silbersalze der β -Estersäure trat ungefähr bei 200° bis 210° Zersetzung, bei 220° Verpuffung ein. Die Zersetzungstemperatur des anderen Silbersalzes liegt 30 bis 40° höher.

Die Silbersalze wurden einige Zeit auf der Zersetzungstemperatur erhalten, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte. Der Rückstand im Glasröhrchen wurde nach dem Erkalten mit starkem Alkohol extrahiert und mit dem vorgelegten Barytwasser, welches durch überdestillierte Producte gelb gefärbt war, unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge in der Hitze verseift. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ nach dem Abdestillieren ein dunkelbraunes Öl, das in wenig Wasser vertheilt und erwärmt wurde. Die gelb gefärbte Flüssigkeit wurde noch heiß von den harzigen Bestandtheilen abfiltriert und schied beim Erkalten ölige Tröpfchen aus, welche bald krystallinisch erstarrten.

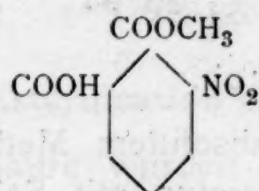
Die so erhaltene Krystallmasse wurde abgesaugt und durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt. Sie zeigte in beiden Fällen einen nur um etwa 2° niedrigeren Schmelzpunkt als die *m*-Nitrobenzoesäure (Schmelzpunkt 140 bis 141°) und erwies sich mit ihr identisch. Eine ähnliche Umlagerung hat Wegscheider bei der α - und β -Hemipinestersäure beobachtet, die beide durch Abspaltung von Carboxyl und Verseifung in die Veratrumsäure übergehen (Mon. 16, 104).

Constitution auf Grund der Leitfähigkeit.

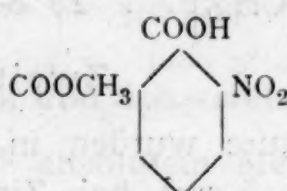
Einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Constitution der Estersäuren bietet die von Prof. Wegscheider ausgeführte Bestimmung der Leitfähigkeit derselben.

Die Constante der β -Estersäure ist ungefähr $K = 1.5$, die der α -Estersäure ungefähr $K = 0.2$. Somit ist anzunehmen,

dass in der β -Estersäure das freie Carboxyl der Nitrogruppe benachbart ist, in der α -Estersäure das esterifizierte. Die Constitutionsformeln sind daher:



α -Estersäure
Schmelzpunkt 144°



β -Estersäure
Schmelzpunkt 157°

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass bei der 3-Nitrophthalsäure ebenso wie bei der Hemipinsäure nur die α -Estersäure mit Krystallwasser erhalten wurde. Das steht mit einer von Wegscheider vermuthungsweise geäußerten Anschauung (Mon. 16, 139) in Übereinstimmung, der zufolge die Krystallwasserbindung an das Vorhandensein eines freien mit Salzsäure und Alkohol leicht reagierenden Carboxyls gebunden ist. Doch bedarf diese Frage selbstverständlich noch weiterer Prüfung.

β) Esterification der 4- (β-) Nitrophthalsäure.

I. Esterification mit Alkohol und Salzsäure.

Erster Versuch.

5 g Säure wurden in 50 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst, in der Kälte mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, aufgeköcht und 2 Stunden unter Durchleiten von gasförmiger Salzsäure am Wasserbade erhitzt. Während des Erkaltes wurde gleichfalls Salzsäuregas durchgeleitet. Am anderen Tage wurde das Reactionsgemisch mit Wasser versetzt, wobei reichliche Krystallausscheidung eintritt. Die Krystalle wurden abgesaugt, die Laugen ausgeäthert und sowohl der Ätherrückstand, als auch die zuerst erhaltene Krystallmasse aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so reinen Neutralester vom Schmelzpunkte 65 bis 66° in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Analyse desselben ergab folgenden Wert:

0.2810 g im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0.5505 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3NO_2(COOCH_3)_2$
OCH_3	25·84	25·94

Zweiter Versuch.

5 g Säure wurden in 50 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst, mit 5 cm^3 bei Zimmertemperatur mit Salzsäuregas gesättigtem, absoluten Methylalkohol versetzt und zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am dritten Tage wurde die Lösung mit Wasser versetzt, wobei sich ein gelblichgefärbtes Öl ausschied, das selbst nach längerem Stehen nicht erstarrte. Deshalb wurde die ganze Flüssigkeitsmenge mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt und der Äther mit mäßig starker Sodalösung gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit deutlich alkalisch reagierte. Der Äther lieferte beim Abdestillieren ungefähr 18% der theoretischen Menge an Neutralester, während die Sodalösung beim Ansäuern mit Salzsäure neuerdings ein gelblichgefärbtes Öl ausschied, das nicht erstarrte. Am dritten Tage fanden sich auf der Flüssigkeitsoberfläche kleine, feste Partikelchen, die in das Öl gebracht, dasselbe über Nacht zu einem weißen, festen Kuchen erstarren ließen, der aus Benzol umkrystallisiert werden konnte. Schmelzpunkt 129°. Ausbeute über 60% der theoretischen. Die Hauptmenge der so erhaltenen Estersäure wurde in heißem Wasser gelöst und das beim Erkalten sich ausscheidende Öl erstarrte nach dem Impfen mit einer Spur der zurückbehaltenen festen Substanz beim Schütteln zu einem weißen Krystallbrei, der, wie die Analyse zeigte, reine Estersäure war.

0·3720 g lufttrockene Substanz verloren im Vacuum 0·0269 g Wasser und beim darauffolgenden Trocknen bei 100° 0·0003 g.

Für 1 Molekül Krystallwasser

berechnet 0·0275 g Gewichtsverlust;
 gefunden 0·0272 g.

0·2828 g wasserfreie Substanz gaben 0·2926 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)(COOH)(COOCH_3)$
OCH ₃ 13·65	13·78

II. Esterification mit Alkohol und Schwefelsäure.

5 g Säure wurden in 20 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst, vorsichtig mit 5 g concentrirter Schwefelsäure versetzt und 2 Stunden am Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die klare Lösung mit Wasser versetzt, der ausgeschiedene weiße Krystallbrei abgesaugt, die Laugen mehrmals ausgeäthert und der Ätherrückstand, sowie die zuerst erhaltene Menge Neutralester wie früher aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so den Neutralester in feinen, weißen Nadeln in nahezu quantitativer Ausbeute (Schmelzpunkt 65 bis 66°).

III. Esterification mit gleichen Theilen Alkohol und Schwefelsäure.

Erster Versuch.

5 g bei 100° getrocknete und fein verriebene Säure wurden in eine erkaltete Mischung von 50 cm³ absolutem Methylalkohol und 50 cm³ concentrirter Schwefelsäure eingetragen und fünf Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Schon nach dem zweiten Tage war vollständige Lösung eingetreten. Am fünften Tage wurde mit viel Wasser verdünnt, wobei reichliche Krystallabscheidung eintrat. Die Krystalle wurden abgesaugt und das Filtrat mehrmals ausgeäthert. Der ölige Ätherrückstand, welcher nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte, wurde ebenso wie die zuerst erhaltene Krystallmasse aus mäßig starkem Alkohol umkrystallisiert; beide Partien erwiesen sich als Neutralester. Ausbeute nahezu quantitativ.

Zweiter Versuch.

Der Versuch wurde mit denselben Mengenverhältnissen wiederholt, die Einwirkungsdauer jedoch auf 18 Stunden beschränkt. Beim Versetzen mit Wasser gieng der ungelöst gebliebene Theil in Lösung und nach kurzer Zeit trat wie

früher Krystallabscheidung ein. Die Krystalle wurden abgesaugt und erwiesen sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol als reiner Neutralester. Das Filtrat wurde erschöpfend ausgeäthert und der Ätherrückstand mit Benzol mehrmals ausgekocht. Der im Benzol unlösliche Theil erwies sich als nahezu reine Säure, während die Benzollösung beim Concentrieren und Fällen mit Petroläther noch geringe Mengen Neutralester, aber keine Estersäure lieferte. Ausbeute an Neutralester 53% der theoretischen.

IV. Partielle Verseifung des Neutralesters.

5 g Neutralester wurden in 50 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst, mit der für die Bildung von Estersäure berechneten Menge Kalilauge (4.6 cm³ vom Gehalte 0.2550 im Kubikcentimeter) versetzt und solange am Wasserbade erhitzt, bis die alkalische Reaction verschwunden war (ungefähr eine Stunde). Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt, um unveränderten Neutralester zu entfernen. Dann wurde die Lösung mit Salzsäure versetzt, wobei sich ein Öl ausschied, welches zusammen mit der Lösung mit Äther extrahiert wurde. Der Rückstand, welcher nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb, wurde mehrmals mit Benzol ausgekocht, das Benzol heiß filtriert und stark concentrirt. Bei längerem Stehen und Fällen mit Ligroin schied sich eine Estersäure aus, die in heißem Wasser gelöst, beim Erkalten ölig ausfiel und durch Impfen mit der früher erhaltenen Estersäure beim Umschütteln zu einem weißen Krystallbrei erstarrte. Sie besaß den Schmelzpunkt 129° und erwies sich identisch mit der durch directe Esterification erhaltenen Estersäure. Im krystallwasserhaltigen Zustande schmilzt sie, besonders bei raschem Erhitzen, noch unter 100°. Ausbeute 46% der theoretischen.

V. Esterification mit Alkohol im Rohre.

5 g Säure wurden mit 30 cm³ absolutem Methylalkohol im Einschmelzrohre 10 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt mit Alkohol herausgespült und der Alkohol nahezu vollständig abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde in Benzol gelöst und die Lösung etwas

concentriert. Schon nach ganz kurzer Zeit trat Krystallabscheidung ein. Die Krystallmasse wurde abgesaugt und erwies sich als nahezu reine Säure. Nun wurde das Filtrat stärker concentriert und schied beim Stehen über Nacht Estersäure vom Schmelzpunkte 129° aus, deren Abscheidung durch Fällen der Lauge mit Ligroin vervollständigt wurde. Ausbeute 82% der theoretischen.

VI. Esterification des Anhydrids mit Alkohol.

5 g des nach den Angaben von O. Miller (A. 208, 230) dargestellten Säureanhydrids wurden 2 Stunden mit 100 cm^3 absolutem Methylalkohol gekocht und der Alkohol sodann stark abdestilliert. Beim Versetzen mit Wasser schied sich ein gelblich gefärbtes Öl aus, welches durch Impfen mit einer Spur der bei 129° schmelzenden Estersäure beim Schütteln sofort zu einem weißen Krystallbrei erstarrte, der abgesaugt wurde und sich als reine Estersäure vom Schmelzpunkte 129° erwies. Ausbeute nahezu quantitativ.

VII. Esterification des Anhydrids mit Natriummethylat.

1.22 g Natrium wurden in einem Fractionierkölbchen in 40 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst, der Alkohol im Wasserstoffstrome abdestilliert und das zurückbleibende Natriummethylat bei 200° getrocknet. Der Wasserstoff wurde selbstverständlich durch vorgelegte Schwefelsäure und Chlorcalcium sorgfältig getrocknet und der ganze Apparat durch ein mit dem Ansatz des Fractionierkölbchens verbundenes Chlorcalciumrohr vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt. Nach dem Erkalten wurde das trockene Natriummethylat mit 150 cm^3 wasserfreiem Benzol übergossen, mit der berechneten Menge (10.23 g) Säureanhydrid versetzt und durch vier Tage durchschnittlich 6 bis 7 Stunden täglich am Wasserbade erhitzt. Dann wurde das Benzol, welches den größten Theil des Anhydrids unverändert in Lösung enthielt, abfiltriert und der feste Rückstand in sehr verdünnter Salzsäure gelöst. Die salzsaure Lösung wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert.

Es hinterblieb ein braungefärbtes Öl, das selbst nach mehrtägigem Stehen im Vacuum nicht erstarrte. Daher wurde das Öl wieder in Äther aufgenommen und demselben die sauren Bestandtheile mit sehr verdünnter Kalilauge entzogen. Der Äther hinterließ jedoch beim Abdestillieren keinen merklichen Rückstand und aus der alkalischen Lösung schied sich beim Ansäuern das Öl unverändert aus, welches der Lösung durch Ausschütteln mit Äther wieder entzogen wurde. Der Ätherrückstand wurde nun in Wasser gelöst und mit Thierkohle, welche mit Salzsäure ausgekocht worden war, erhitzt. Das Filtrat, welches etwas schwächer gefärbt war, wurde nun vollständig eingedampft und erstarrte nach eintägigem Stehen im Vacuum zu einem bräunlich gefärbten Kuchen, der verrieben und auf eine Thonplatte gestrichen wurde. Nach dem Trocknen wurde die ganze Masse mehrmals mit Benzol ausgekocht, das Benzol heiß filtriert und stark eingeengt. Der unlösliche Rückstand erwies sich als unreine 4-Nitrophtalsäure, während sich aus der Benzollösung durch Fällern mit Petroläther geringe Mengen der bei 129° schmelzenden Estersäure gewinnen ließen.

Da jedoch ein Springen des Kölbchens ein Umgießen des Reaktionsgemisches nöthig machte, lässt sich der vollständige Ausschluss von Wasser bei diesem Versuche nicht mit Sicherheit behaupten. Die beobachtete spurenweise Bildung von Estersäure könnte daher möglicherweise durch Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid zustande gekommen sein.

VIII. Esterification des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl.

Das saure Kalisalz der 4-Nitrophtalsäure wurde analog dem der 3-Nitrophtalsäure dargestellt.

3 g Säure wurden mit titrierter Kalilauge genau neutralisiert und mit weiteren 3 g Säure versetzt. Aus der stark concentrirten Lösung schied sich nach dem Erkalten in einiger Zeit das saure Kalisalz in weißen, warzenförmigen Krystallaggregaten aus. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit sehr wenig Wasser und starkem Alkohol gewaschen. Aus den Laugen erhält man durch Concentrieren neue Mengen des Kalisalzes.

0.4151 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0.0282 g Wasser. Bei 125° und 160° trat keine weitere merkliche Gewichtsabnahme ein.

Berechnet für 1 Molekül Krystallwasser 0.0280 g Gewichtsverlust;

gefunden 0.0282 g.

0.2282 g wasserfreie Substanz gaben 0.0785 g Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)(COOH)(COOK)$
K	15.42	15.67

6 g saures Kalisalz (entsprechend 5 g Säure) wurden mit 30 cm³ absolutem Methylalkohol überschichtet, mit 12 g Jodmethyl versetzt und 20 Stunden mit Rückflusskühler am Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser stark verdünnt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die etwas concentrirten Ätherauszüge wurden mit sehr verdünnter schwefeliger Säure gewaschen, um freies Jod zu entfernen. Beim Abdestillieren hinterblieb ein geringer Rückstand, den ich *A* nennen will. Die ausgeätherte Lösung wurde nun angesäuert, neuerdings erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt und der Äther wie früher mit schwefeliger Säure behandelt und abdestilliert. Der Ätherrückstand wurde dann zur Trennung der Säure und Estersäure mehrmals mit Benzol ausgekocht, das Benzol heiß filtriert und stark concentrirt. Aus der so erhaltenen Lösung schied sich beim Versetzen mit Ligroin eine minimale Menge Estersäure aus, die ich mit *B* bezeichne. *A* und *B* wurden zusammen umkrystallisiert und erwiesen sich identisch mit der bei 129° schmelzenden Estersäure. Ausbeute etwas über 5% der theoretischen.

B. Theoretischer Theil.¹

α) 3-Nitrophtalsäure.

α-Estersäure wurde erhalten bei der Verseifung des Neutralesters, bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure

¹ Von Rud. Wegscheider.

Kalisalz, bei der Einwirkung von Alkohol auf das Säureanhydrid und bei der Einwirkung von Alkohol auf freie Säure bei Abwesenheit von starken Mineralsäuren; β -Estersäure bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure und dann auch bei der Anwendung gleicher Volumina Alkohol und concentrirter Schwefelsäure.

Zur Darstellung der α -Estersäure eignet sich die Verseifung des Neutralesters oder die Einwirkung von Alkohol auf das Anhydrid.

Nach den von mir aufgestellten Regeln ist die Veresterung des stärkeren Carboxyls, also die Bildung von α -Estersäure, zu erwarten bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid und bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz. In der That haben die Versuche dieses Resultat ergeben.

Bei einer zweiten Gruppe von Reactionen ist nach den erwähnten Regeln das Hervortreten der sogenannten sterischen Hinderungen zu erwarten. Da an dem in der Metastellung zur Nitrogruppe befindlichen Carboxyle die sterischen Hinderungen weniger wirksam sind, ist zu erwarten, dass sowohl bei der Veresterung der Säure mit Alkohol bei Gegenwart von Mineralsäuren, als auch bei Verseifung des Neutralesters die Reaction vorwiegend an diesem Carboxyle eintritt. Es ist daher bei der Esterification mit Alkohol und Mineralsäuren die Bildung von β -Estersäure, bei der Verseifung des Neutralesters die Bildung von α -Estersäure zu erwarten. Auch diese Erwartung wurde durch die Versuche bestätigt.

Bei der Einwirkung gleicher Volumina Alkohol und Schwefelsäure verhält sich die 3-Nitrophtalsäure abweichend von der Hemipinsäure, welche beim Erwärmen neben sehr viel Neutralester α -Estersäure und wenig β -Estersäure liefert (Wegscheider, Mon. 18, 647).

Obwohl die Hemipinsäure und die 3-Nitrophtalsäure sich darin gleichen, dass das stärkere Carboxyl zugleich dasjenige ist, bei welchem die sterischen Hinderungen wirksamer sind, hat Lipschitz (allerdings in der Kälte) nur β -Estersäure erhalten. Bei der Hemipinsäure habe ich gezeigt, dass intermediäre

Anhydridbildung eintritt, welche den Reaktionsverlauf erklärt. Da die 3-Nitrophtalsäure schwerer in Anhydrid übergeht, als die Hemipinsäure, ist der abweichende Reaktionsverlauf begreiflich. Würde auch bei der 3-Nitrophtalsäure als Zwischenproduct Anhydrid entstehen, so müsste sich α -Estersäure bilden. Tatsächlich verläuft die Esterification bei Gegenwart von viel Schwefelsäure geradeso wie bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure. Es ergibt sich daher aus dem Verhalten der 3-Nitrophtalsäure kein Anhaltspunkt für die Annahme einer spezifischen (wasserentziehenden) Wirkung concentrirter Schwefelsäure bei der Esterbildung.

Bei der Einwirkung von Alkohol allein im Einschmelzrohre verhält sich die 3-Nitrophtalsäure wie die Hemipinsäure (Wegscheider, Mon. 18, 652), indem in beiden Fällen α -Estersäuren entstehen. Bei der Hemipinsäure habe ich gezeigt, dass die Reaction durch intermediäre Anhydridbildung erklärt werden kann. Wahrscheinlich ist die gleiche Erklärung auch bei der 3-Nitrophtalsäure zulässig. Entsprechend dem Umstande, dass die 3-Nitrophtalsäure schwerer in das Anhydrid übergeht als die Hemipinsäure, hat Lipschitz bei achtstündigem Erhitzen auf 100° nur 13% α -Estersäure erhalten, während ich aus der Hemipinsäure bei bloß vierstündigem Erhitzen über 20% erhielt. Es wird kaum möglich sein, diese Auffassung experimentell als unrichtig nachzuweisen.

Wenn in der alkoholischen Lösung ein Gleichgewicht zwischen 3-Nitrophtalsäure, Anhydrid und Wasser auch nur in der Weise eintritt, dass die Concentration des 3-Nitrophtalsäureanhydrids minimal ist, so wird die rasch verlaufende Einwirkung des Alkohols auf das Anhydrid letzteres immer wieder aufbrauchen und daher zur Bildung neuer Anhydridmengen Anlass geben. Würde man die Reaction nicht durch intermediäre Anhydridbildung erklären wollen, so müsste man annehmen, dass die Einwirkung von Alkohol auf Säuren bei Abwesenheit von Mineralsäuren auch qualitativ anders verläuft als bei Gegenwart starker Säuren. Diese bereits von mir als unwahrscheinlich bezeichnete Annahme ist noch weniger zulässig, seitdem Bittner gezeigt hat, dass die Brom- und Oxy-

terephthalsäure bei der Esterification mit Alkohol allein dieselben Estersäuren geben, wie bei Gegenwart von Mineralsäuren.

Es sind also die von mir aufgestellten Regeln bestätigt worden. Außerdem hat sich ergeben, dass ein spezifischer (wasserentziehender) Einfluss concentrirter Schwefelsäure bei der Esterbildung nicht constatirt werden konnte.

β) 4-Nitrophtalsäure.

Es fällt vor allem auf, dass bei der Esterification der 4-Nitrophtalsäure nur eine der beiden möglichen Estersäuren erhalten werden konnte. Die gleiche Beobachtung hat Kirpal (Mon. 20, 766) bei der Veresterung der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure gemacht. Ferner ist die große Tendenz zur Bildung von Neutralester hervorzuheben. Es liegen hier jedenfalls Abweichungen von den von mir aufgestellten Regeln vor. Eine nähere Erörterung dieser Verhältnisse wird dadurch erschwert, dass die Constitution der erhaltenen Estersäure nicht bekannt ist¹ und dass die beiden Carboxyle der 4-Nitrophtalsäure weder hinsichtlich der elektrolytischen Dissoziierbarkeit, noch hinsichtlich der sterischen Hinderungen erheblich verschieden sein dürften. Am meisten würde man mit den erwähnten Regeln im Einklange bleiben, wenn man annimmt, dass das stärkere Carboxyl zugleich dasjenige ist, bei dem die sterischen Hinderungen weniger wirksam sind. Dann würde aus diesen Regeln folgen, dass bei der Einwirkung des Alkohols auf freie Säure bei Gegenwart von Mineralsäuren, ferner bei der Einwirkung des Alkohols auf das Anhydrid und bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz dieselbe Estersäure entsteht. Das Entstehen der isomeren Estersäure wäre dann bei der Verseifung des Neutralesters zu erwarten. Dass dies thatsächlich nicht eintritt, kommt nicht unerwartet. Die Regel, dass bei der Esterification mit Mineralsäuren und Alkohol und bei der Verseifung der Neutralester isomere Estersäuren entstehen, ist nicht ausnahmslos giltig;

¹ Auch die bereits bei der 3-Nitrophtalsäure mitgetheilten Reactionen der 4-Nitrophtalmethylestersäure geben keinen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Constitution.

das habe ich bereits vorhergesehen, ehe dafür ein experimenteller Beleg vorlag (Mon. 18, 634) und Bittner hat seither einen derartigen Ausnahmefall bei der Oxyterephthalsäure aufgefunden.

Indes unterliegt die Annahme, dass bei der 4-Nitrophthalsäure das stärkere Carboxyl zugleich dasjenige ist, bei dem die sterischen Hinderungen weniger wirksam sind, gewissen Bedenken. Nach der Analogie mit den Nitrobenzoesäuren ist zu erwarten, dass das in der Parastellung zur Nitrogruppe befindliche Carboxyl das stärkere und zugleich dasjenige ist, bei welchem die sterischen Hinderungen wirksamer sind.

Die Affinitätsconstanten sind nach Ostwald (Zeitschrift für physikal. Chemie, III, 259) für *m*-Nitrobenzoesäure 0.0345, für *p*-Nitrobenzoesäure 0.0396. Die Geschwindigkeitscoefficienten für die Veresterung mit Salzsäure und Alkohol sind nach H. Goldschmidt (B. 28, 3224) für die *m*-Säure 0.0296, für die *p*-Säure 0.0261. Mit Rücksicht darauf, dass die Unterschiede zwischen der *m*- und *p*-Nitrobenzoesäure hinsichtlich keiner dieser beiden Constanten groß sind, ist der Analogieschluss von den Nitrobenzoesäuren auf die Carboxyle der 4-Nitrophthalsäure nicht einwandfrei, da der Eintritt eines weiteren Substituenten die Verhältnisse ändern kann. Hält man ihn aber für zulässig, so liegen erhebliche Abweichungen von den von mir aufgestellten Regeln vor, welche zu der Annahme drängen, dass bei der Esterbildung neben der Stärke der Carboxyle und den sterischen Hinderungen noch andere constitutive Einflüsse in Betracht kommen. Unterscheiden sich die Carboxyle hinsichtlich ihrer elektrolytischen Dissociierbarkeit und der sterischen Hinderungen erheblich, so werden diese Einflüsse überwiegen; ist jedoch der Unterschied der beiden Carboxyle in den erwähnten Richtungen nicht bedeutend, so können anderweitige constitutive Einflüsse das Übergewicht bekommen. Es kann aber auch in letzterem Falle der Einfluss der Dissociierbarkeit und der sterischen Hinderungen vorherrschend bleiben, wie es bei der Kamphersäure der Fall zu sein scheint.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich vermuthlich auch hinsichtlich der Veresterung der Cinchomeronsäure anstellen. Aus

den Affinitätsconstanten der Nicotinsäure (0·00137) und der Isonicotinsäure (0·00109) [Ostwald, Zeitschrift für physikal. Chemie, III, 386, 387] ist zu schließen, dass die beiden Carboxyle der Cinchomeronsäure hinsichtlich ihrer Dissociierbarkeit nicht sehr verschieden sind. Nicht das gleiche lässt sich bezüglich der Chinolinsäure behaupten, da die Affinitätsconstante der Picolinsäure (0·0003 nach Ostwald) erheblich kleiner zu sein scheint, als die der Nicotinsäure. Doch können bei der Picolinsäure Störungen vorliegen (Ostwald, Zeitschrift für physikal. Chemie, III, 385; — Wegscheider, Mon. 18, 432), welche Schlüsse aus der Affinitätsconstante bedenklich machen. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass für die Chinolinsäure dasselbe gilt wie für die Cinchomeronsäure. Über die sterischen Hinderungen bei den Pyridinmonocarbonsäuren ist noch nichts bekannt.

Um diesbezüglich einen Einblick zu gewinnen, werden zunächst Messungen der Veresterungsgeschwindigkeit der Pyridinmonocarbonsäuren zu machen sein, deren Ausführung im hiesigen Institute beabsichtigt ist.

Für die Esterbildung aus Säure und Alkohol macht es bei der 4-Nitrophthalsäure keinen Unterschied, ob starke Mineralsäuren anwesend sind oder nicht. Hierin gleicht die 4-Nitrophthalsäure der Brom- und Oxyterephthalsäure und unterscheidet sich von der 3-Nitrophthalsäure und der Hemipinsäure. Mit Rücksicht darauf, dass überhaupt nur eine Estersäure der 4-Nitrophthalsäure erhalten wurde, ist jedoch dieses Resultat für eine Erörterung der Rolle der starken Mineralsäuren bei der Esterbildung nicht verwertbar.

Zum Schlusse sei erwähnt, dass sich zur Darstellung der Estersäure die Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid oder auf die freie Säure bei 100°, sowie die Veresterung mit Methylalkohol und wenig Salzsäure bei Zimmertemperatur eignen. Letztere Reaction gibt schlechtere Ausbeuten, da sich erhebliche Mengen Neutralester bilden, ist aber in der Ausführung bequem.

Über Papaverinol

von

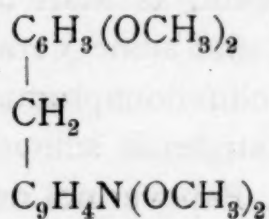
mag. pharm. **Leo Stuchlik.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

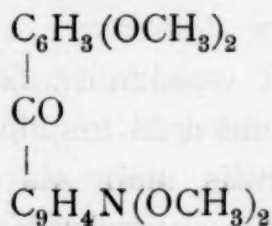
(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1900.)

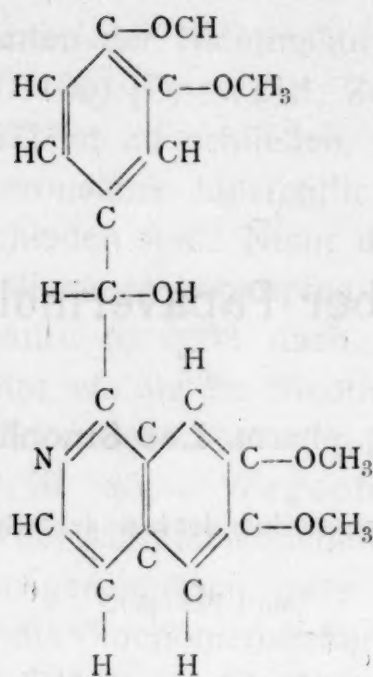
Nach G. Goldschmiedt, der die Constitution des Papaverins aufklärte, ist dieses Alkaloid ein Tetramethoxybenzylisochinolin. Es enthält also einen substituierten Benzolkern durch die Methylengruppe gebunden an einen substituierten Isochinolinkern, entsprechend der Formel:



Unter den Producten, welche bei der Oxydation des Papaverins mit Kaliumpermanganat entstehen, beschrieb Goldschmiedt auch ein Keton, das Papaveraldin, welchem folgende Constitution zukommt:



Es fehlte also das Mittelglied zwischen diesen beiden Körpern, das, seiner Natur nach, ein secundärer Alkohol sein musste, von folgender Structur:



Herr Prof. G. Goldschmiedt hat nun bei nicht veröffentlichten Versuchen, durch Reduction des Papaveraldins, einerseits Papaverin, wenn er den Versuch mit Zink und Essigsäureanhydrid anstellte, anderseits eine bei 137° schmelzende Substanz erhalten, die sich in ihrem Verhalten deutlich von letzterem unterschied, wenn er statt des Anhydrides Essigsäurehydrat verwendete. Auf seine Veranlassung habe ich es unternommen, dieses Reductionsproduct, welches ich, um seine Alkoholnatur und zugleich seine nahe Beziehung zum Papaverin zu bezeichnen, Papaverinol nennen will, in größerer Menge darzustellen und zu charakterisieren.

Die Bedingungen, unter welchen ich durch Reduction des Papaveraldins mit Zink und Essigsäure das Papaverinol erhielt, waren mannigfache. Näher beschreiben aber will ich nur jene Darstellungsweise, welche in guter Ausbeute reines Papaverinol liefert:

Je 5 g Papaveraldin wurden in 50 cm^3 Eisessig in der Wärme gelöst und während drei- bis vierstündigen Erwärmens auf dem Wasserbade etwas mehr als die berechnete Menge Zinkstaub in kleinen Portionen in den Kolben eingetragen; hierbei war eine geringe Wasserstoffentwicklung zu bemerken und die anfangs dunkelgoldgelbe Lösung färbte sich allmählich schmutzigrün. Nachdem alles Zink zugesetzt worden war,

wurden die Kölbchen noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade stehen gelassen, dann vom unverbrauchten Zink abfiltriert und die vereinigten Filtrate mit Wasser auf das circa zehnfache Volumen gebracht. Die grünlichgelbe Flüssigkeit trübte sich etwas und nach einigen Stunden hatte sich unverändertes Papaveraldin in geringer Menge abgeschieden. In die davon befreite Lösung wurde nun Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Zink als Zinksulfid ausgefallen war; hiebei gieng die grünlichgelbe Farbe der Lösung in helles Bernsteinengelb über. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das Filtrat vom Zinksulfid eingeengt und, nachdem es durch Zusatz von Natriumcarbonat bis an die Grenze der Neutralisation gebracht worden war, mit Ammoniak übersättigt. Der Niederschlag, der dadurch ausfiel, war im Momente des Fällens rein weiß, ballte sich in kurzer Zeit zusammen und setzte sich am Glasstabe und den Wänden des Becherglases fest. Davon ließ er sich aber leicht ablösen und stellte so eine knetbar weiche, schmutzig grüngelbe Masse dar, die an der Luft und unter Wasser unter Nachdunkeln bald erhärtete. Sie wurde mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst. Dabei zeigte die Substanz eigenthümliche Farbenspiele: die schmutziggraue Masse färbte sich auf der dem Boden des Becherglases anhaftenden Seite beim Lösen vorübergehend roth bis violett.

Der erste, ausgiebigste Krystallanschuss aus der dunkel gefärbten, alkoholischen Lösung, etwa 80% des verwendeten Papaveraldins, wurde in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, wobei ein geringer gelber Rückstand blieb, der durch seinen Schmelzpunkt und seine Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure als Papaveraldin erkannt wurde. Die dunkle Lösung des salzsauren Papaverinols wurde mit Thierkohle entfärbt und sodann die Base nochmals mit Ammoniak gefällt und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen kleinen, nadelförmigen, fast weißen Krystalle zeigten den scharfen Schmelzpunkt 137°. Aus den alkoholischen Mutterlaugen konnten beim weiteren Einengen noch zweite und dritte Krystallfractionen erhalten werden, die auch auf die eben angeführte Weise gereinigt wurden.

Analysen von Producten verschiedener Darstellungen ergaben Folgendes:

- I. 0·2599 g Substanz gaben 0·6415 g Kohlensäure.¹
- II. 0·2464 g Substanz gaben 0·6091 g Kohlensäure und 0·1254 g Wasser.
- III. 0·1920 g Substanz gaben 0·4747 g Kohlensäure und 0·1004 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet auf $C_{20}H_{21}NO_5$
	I.	II.	III.	
C.....	67·31	67·42	67·43	67·60
H.....	—	5·66	5·81	5·91

Das Papaverinol ist, wenn rein, von fast weißer Farbe und zeigt erst nach längerem Liegen an der Luft einen Stich ins Gelbliche. Dadurch schon unterscheidet es sich von dem ausgesprochen gelbgefärbten Papaveraldin, mit dem es im Procentgehalte von C und H nahezu übereinstimmt. Bei weitem auffallender aber ist der Unterschied der Löslichkeitsverhältnisse. Während Papaveraldin nur in Chloroform und Eisessig erheblich, in Alkohol schwer, in Wasser geradezu unlöslich ist, lösen organische Lösungsmittel, wie Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Benzol, Aceton das Papaverinol sehr leicht auf. Aus allen diesen Lösungsmitteln krystallisiert die Base beim Erkalten in kleinen, nadelförmigen, prismatischen Krystallen von verschiedener Länge aus. Auch in Wasser und Äther ist sie nicht unlöslich, kann aber durch ersteres aus der alkoholischen Lösung zum großen Theile gefällt werden. Diese Methode eignet sich gut dazu, fast reines Papaverinol umzukrystallisieren; setzt man der warmen alkoholischen Lösung so viel Wasser zu, als sie eben noch, ohne trübe zu werden, verträgt, so scheidet sich die Base beim Erkalten in rein weißen, dünnen, langen, zu Drusen vereinigten Nadeln ab; ist die Base aber noch in erheblichem Maße verunreinigt, so erscheinen die ausgeschiedenen, weißen Krystallnadeln immer um einen dunklen

¹ Die Wasserbestimmung verunglückte.

Punkt gruppiert, da durch das zugesetzte Wasser zuerst die verunreinigende Schmiere ausgefällt wird, die dann den Keim für die Krystallbildung abgibt.

Versuche, messbare Krystalle zu erhalten, hatten insoferne Erfolg, als aus kaltgesättigter, methylalkoholischer Lösung beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels aus dem mit Watte verschlossenen Kölbchen schön ausgebildete, 1 bis 1·5 mm lange, glashelle Prismen ausfielen, welche Herr Prof. Dr. Pelikan einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen die große Güte hatte. Er stellte mir Nachstehendes hierüber zur Verfügung, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank sage:

»Krystallographische Bestimmung des Papaverinols.

Krystalssystem: Monoklin mit säulenförmigem Habitus.

Axenverhältnis: $a : b : c = 0.6761 : 1 : 0.3408$.

$$\beta = 116^\circ 32' 50''.$$

Beobachtet Formen: $b = (010)$

$$c = (001)$$

$$m = (110)$$

$$n = (120)$$

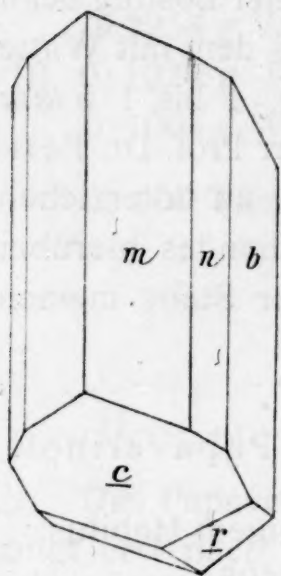
$$r = (434)$$

Die Flächen der Krystalle sind fast durchwegs schlecht ausgebildet, zeigen grubige Vertiefungen und Streifungen, so dass also die Messungen keinen sehr hohen Grad von Genauigkeit besitzen.

Winkel	Gemessen	Berechnet	Anmerkung
$b : n$	39° 45'		
$m : n$	19	19° 15'	
$m : m$	62 20		
$c : m$	67 31		
$r : r$ über $\bar{1}01$	27 50	28 30	Die Rechnung liefert für beide Axen $a : c$ übereinstimmend den Wert:
$r : m$	78 7		
			0.728 a 0.728 c .

Die Figur stellt einen Krystall von rückwärts betrachtet dar.

Einen weiteren Unterschied, welcher auch der Mittelstellung des Papaverinols zwischen Papaverin und Papaveraldin entspricht, zeigt es bei der Salzbildung und bei der



Papaverinol.

(Ansicht von rückwärts.)

Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure. Die Salze des Papaverins sind farblos, manche, besonders das saure Oxalat, auch schwer löslich; die Salze des Papaveraldins sind insgesamt intensiv citronengelb gefärbt und nur in saurer Lösung beständig; die Salze des Papaverinols endlich sind in Lösung schwach gelb gefärbt. In Krystallen konnten sie aus den wässerigen Lösungen nicht erhalten werden: Beim Einengen derselben blieb ein gelblicher, spröder, glasglänzender Lack zurück. Auch das Verhalten gegenüber concentrirter Schwefelsäure charakterisiert das Papaverinol.

Während Papaverin, wenn es rein ist, von kalter, concentrirter Schwefelsäure farblos aufgenommen wird, und erst beim Erwärmen Blauviolett färbung eintritt, anderseits Papaveraldin sich in derselben mit feurig gelbrother Farbe auflöst, wird concentrirte Schwefelsäure, durch die geringste Menge Papaverinol, intensiv rothviolett gefärbt. Beim Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe und die Lösung des Sulfates zeigt nur einen Stich ins Gelbliche. Macht man den Versuch auf einem Uhrglase, so wird die Probe nach ein- bis zweistündigem Stehen an der Luft durch Wasseranziehung farblos, wenn die verwendete Base rein war; war sie dagegen mit Papaveraldin verunreinigt, so bleibt eine gelbe Färbung zurück.

Papaverinolchlorhydrat.

In verdünnter Salzsäure ist das Papaverinol sehr leicht löslich; die gelbliche Lösung zeigt aber beim Einengen in dem schon erwähnten, lackartigen Rückstand nur Spuren von Krystallisation. Da auch ein Versuch, das Salz aus alkoholischer Lösung krystallisiert zu erhalten, erfolglos blieb, wurde die Base in trockenem Äther gelöst und trockenes Salzsäuregas ein-

geleitet. Ein schwach gelblich gefärbter, flockiger Niederschlag fiel aus und am Einleitungsrohr setzte sich eine dunkler gelbgefärbte Substanz an. Abfiltriert blieb eine klebrige, gelbliche Masse zurück, die nach mehrtägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure krystallinische Structur zeigte. Sie wurde in Alkohol gelöst und Äther bis zur beginnenden Trübung zugesetzt; nach einigen Stunden hatten sich schöne, gelbliche, zu morgensternförmigen Drusen vereinigte Krystallnadeln abgeschieden. Daneben waren einige intensiver gelbgefärbte Prismen zu bemerken, die, durch Auslesen gesondert, sich in der Capillare erhitzt und gegenüber Schwefelsäure ebenso verhielten, wie die helleren Krystalle. Die Substanz begann sich von 180° an dunkler zu färben, bei 200° zu schmelzen und war bei 202° zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen. Eine Analyse ergab:

0.6274 g Substanz verbrauchten 16.1 cm^3 einer zehntelnormalen Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{HCl}$
HCl	9.36	9.31

Herr Professor Pohl hatte die Güte, das salzsaure Papaverinol auf seine physiologischen Wirkungen zu prüfen. Für die mir darüber zur Verfügung gestellten Beobachtungen sage ich ihm hiemit meinen Dank.

»Das salzsaure Papaverinol ruft an Fröschen, nach Dosen von 0.01 bis 0.02 g, eine cerebral ausgelöste, motorische Parese (Narkose) bei Erhaltenbleiben der Reflexerregbarkeit hervor. Am Herzen wird Verlangsamung der Schlagfolge, schließlich diastolischer Stillstand beobachtet, der vorübergehend durch mechanische Reize, nicht durch Atropin aufgehoben werden kann: es lähmt das Papaverinol somit die endocardialen, excito-motorischen Nerven.

An der Stelle der Giftapplication werden die Muskeln weiß, starr, unerregbar. Die neuromusculare Erregbarkeit der übrigen Muskeln bleibt normal. Am Kaninchen rufen 0.25 g pro Kilo (subcutan gereicht) leichte Schlafsucht mit Katalepsie der

Muskeln, sodann, 15 bis 20 Minuten nach der Injection, stundenlang sich immer wieder einstellende klonische, coordinierte Krampfbewegungen (Pikrotoxintypus) ohne Steigerung der Reflexerregbarkeit hervor. Daneben besteht Puls- und Respirationsverlangsamung, sowie Absinken der Körpertemperatur (von 38.7° bis auf 28.5°). Die Corneal- und Extremitätenreflexe bleiben während der ganzen Dauer der Vergiftung erhalten. Aus dem tiefsten Stadium der allgemeinen Parese, der Erschöpfung und des Temperaturabfalles kann nach Stunden völlige Erholung eintreten.

Blutdruckversuche mit intravenöser Injection des Giftes lehren, dass erst Dosen von 0.24 bis 0.28 g dauernde Pulsverlangsamung und tödtliche Blutdrucksenkung hervorrufen.

Die Papaverinolwirkung ähnelt in allen Hauptsymptomen der Papaverinwirkung, nur sind die Krämpfe beim Warmblüter kräftiger und andauernder als nach Papaverin.

Die Fähigkeit, moduläre Krämpfe auszulösen, sowie die Körpertemperatur herabzusetzen, theilt das Papaverinol mit dem Papaverin, sowie mit zahlreichen anderen Opiumbasen.

Papaverinolchlorhydrat-Platinchlorid.

Auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates fiel ein gelber Niederschlag aus, der mehreremale aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, in zu kugeligen Aggregaten vereinigten, kleinen, orangegelben Nadeln erhalten wurde. In der Capillare erhitzt, trat bei 152° Bräunung ein und bei 168° war die Substanz unter Zersetzung geschmolzen. Die Analyse ergab:

I. 0.2437 g Substanz gaben 0.3828 g Kohlensäure und 0.0900 g Wasser.

II. 0.2236 g Substanz gaben 0.0386 g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C_{20}H_{21}NO_5HCl)_2PtCl_4$
C	42.84	—	42.86
H	4.10	—	3.93
Pt	—	17.26	17.41

Pikrinsäureverbindung.

Der alkoholischen Lösung des Papaverinols wurde eine kaltgesättigte alkoholische Lösung der molecularen Menge Pikrinsäure zugesetzt. Es fiel ein gelber Niederschlag aus, der mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, in gelben, einen Stich ins Grünliche zeigenden, prismatischen Krystallen erhalten wurde, welche in der Capillare erhitzt, von 155° an dunkler wurden, bei 168° zu schmelzen begannen und bei 171° unter Gasentwicklung zu einer schwarzen Masse geschmolzen waren. Die Analyse ergab:

0.2107 g Substanz gaben 0.4118 g Kohlensäure und 0.0795 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_5 \cdot C_6H_3N_3O_7$
C	53.30	53.42
H	4.19	4.10

Obwohl das Papaverinol als ein mit Papaverin nicht identisches Reductionsproduct des Papaveraldins nur die oben angegebene Constitution haben konnte, musste ich doch den directen Nachweis der alkoholischen Hydroxylgruppe erbringen. Zu diesem Zwecke habe ich folgende Versuche angestellt:

Acetylproduct.

Papaverinol wurde mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid und der drei- bis vierfachen Menge frisch geschmolzenen Natriumacetats in einem Kölbchen 5 Minuten lang gekocht, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte. Nach dem Erkalten wurde sie in Wasser gegossen und, nachdem das überschüssige Anhydrid sich in Säure umgesetzt hatte, mit Natriumcarbonat gefällt. Der Niederschlag, der sich ähnlich verhielt, wie die unveränderte Base, war auch in Alkohol leicht löslich, unterschied sich aber dadurch vom Papaverinol, dass er auch von Äther leicht aufgenommen wurde. Er konnte aber daraus ebensowenig wie aus Chloroform, Aceton, Benzol oder

Ligroin in Krystallen erhalten werden. Da das Benzoylproduct, wie nachstehend beschrieben, eine krystallisierte Pikrinsäureverbindung lieferte, wurde auch mit dem Acetylproducte ein diesbezüglicher Versuch gemacht, aber mit negativem Erfolge.

Benzoylproduct.

Die Base wurde mit 6 Theilen Benzoylchlorid und 50 Theilen einer 20% Kalihydratlösung in einem Kölbchen geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Das Reactionsproduct stellte eine gelbliche, halbweiche Masse dar, die, mit Wasser gewaschen, wohl erhärtete, aber nicht krystallinisch wurde. Sie enthielt noch etwas Benzoesäure, welche durch Absublimieren im Vacuum und durch Behandlung mit Äther entfernt werden konnte. Aber auch so gereinigt, krystallisierte die Substanz aus Alkohol, Chloroform oder Eisessig nicht, welche alle gute Lösungsmittel für sie sind. Hingegen wurde durch Zusatz einer molecularen Menge Pikrinsäure zur alkoholischen Lösung des Benzoylproductes die Pikrinsäureverbindung desselben als gelber Niederschlag erhalten, der noch mehrmals umkrystallisiert, aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln anschoss. Beim Erwärmen in der Capillare beginnt die Substanz bei 118° weich zu werden und ist bei 126° zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen, die sich allmählich dunkler färbt. Die Analyse ergab:

0.2059 g Substanz gaben 0.4334 g Kohlensäure und 0.0793 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{33}H_{28}N_4O_{13}$
C	57.40	57.56
H	4.27	4.07

Der Versuch, durch Zerlegen der Pikrinsäureverbindung mit Ammoniak das Benzoylproduct in Krystallen zu erhalten, führte zu keinem befriedigenden Resultate.

p-Brombenzoylproduct.

1 Mol. der Base wurde entsprechend dem von Skraup für das Benzoylieren empfohlenen Verhältnisse mit 7 Mol. Kalihydrat, welche in der 10fachen Menge Wasser gelöst waren, und 5 Mol. *p*-Brombenzoylchlorid in einem Kölbchen geschüttelt, bis der Geruch des Säurechlorides verschwunden war. Hierbei wurde Sorge getragen, dass die Flüssigkeit sich nicht erwärme. Das erhaltene Reactionsproduct stellte wiederum eine zusammengeballte, halbweiche, gelbliche Masse dar, die sich unter Wasser zu einem weißen Pulver zerdrücken ließ. Sie wurde in Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich die noch haften gebliebene, überschüssige *p*-Brombenzoesäure ab. Aus der Mutterlauge konnten aber selbst bei starker Concentration keine Krystalle erhalten werden. Es wurde daher der alkoholischen Lösung Äther bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Nach einigen Stunden hatte sich ein gelblichweißer Krystall-sand abgeschieden, der den Schmelzpunkt 190° und die für das Papaverinol charakteristische Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure zeigte. Durch öftere Wiederholung dieser Operation wurde die Substanz etwas heller und der Schmelzpunkt stieg auf 194° .

Eine Brombestimmung lieferte folgende Zahlen:

0.2870 g Substanz gaben 0.0738 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{24}NBrO_6$
Br	15.04	14.90

Durch Verseifung mit verdünnter Kalilauge konnte das Papaverinol aus dem Ester zurückgewonnen werden.

Phenylcarbaminsäureester.

1 g Papaverinol wurde mit der molecularen Menge Phenylisocyanat rasch zum Sieden erhitzt. Die gelbe Lösung erstarrte

beim Erkalten zu einer glasigen Masse. Mit Benzol, zur Entfernung des überschüssigen Phenylisocyanates verrieben, zerfiel diese zu einem weißen Pulver, das nach der Verjagung des Benzols mit Wasser gewaschen, aus Alkohol in kleinen, harten, durchsichtigen, prismatischen Krystallen anschoss. Von einer geringen Menge Diphenylharnstoff durch nochmaliges Umkrystallisieren befreit, schmilzt die Substanz bei 180° unter lebhafter Gasentwicklung. Eine N-Bestimmung lieferte folgende Zahlen:

0.1429 g Substanz gaben bei $B = 746 \text{ mm}$ und $t = 21.5^{\circ}$
 $V = 7.75 \text{ cm}^3 \text{ N.}$

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$
N	6.04	5.90

Diese Derivate des Papaverinols bestätigen die Annahme eines alkoholischen Hydroxyls in demselben.

Was die Bindung des N-Atomes anbelangt, so ist diese wie im Papaverin tertiär. Das Papaverinol muss also mit Halogenalkylen Additionsproducte geben. Dargestellt wurden:

Papaverinolmethyljodid.

Die Base wurde mit überschüssigem Methyljodid im Einschmelzrohre ungefähr eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzt und der gelbe Rohrinhalt nach dem Erkalten in Wasser gelöst. Aus der heißen Lösung schieden sich beim Erkalten neben geringer Menge einer bräunlichen Schmiere kugelige, harte, makroskopisch nicht als Krystalle erkennbare Aggregate aus, deren gelbe Farbe durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser bedeutend heller wurde. In Alkohol ist das Additionsproduct leicht löslich, ebenso in Methylalkohol, woraus es in feinen, mikroskopisch kleinen Nadeln krystallisierte, während es aus der äthylalkoholischen Lösung durch Fällung mit Äther in langen, dünnen, zu Drusen vereinigten Nadeln gewonnen werden konnte. In der Capillare erhitzt, beginnt die Substanz bei 180° sich zu röthen, bei 185° zu schmelzen und ist bei 188°

zu einer Flüssigkeit von der Farbe des Kaliumbichromates geschmolzen, die sich bei 190° zersetzt. Bei schnellem Erhitzen trat die Röthung erst bei 190° ein und war die Substanz bei 200° unter Zersetzung geschmolzen. Die Analyse ergab:

I. 0·1969 g Substanz gaben 0·3644 g Kohlensäure und 0·0866 g Wasser.

II. 0·1921 g Substanz gaben 0·0897 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_5CH_3J$
	I.	II.	
C	50·48	—	50·70
H	4·89	—	4·83
J	—	25·28	25·55

Papaverinolmethylchlorid.

Das Jodid wurde in Wasser gelöst und mit frischgefälltem überschüssigem Chlorsilber geschüttelt, bis im Filtrate Jod nicht mehr nachweisbar war. Das Filtrat wurde nun eingengt und hinterließ eine dicht filzige, weiße, krystallinische Masse. Da eine Reinigung derselben durch Umkrystallisieren aus Wasser wegen ihrer Leichtlöslichkeit nicht erzielt werden konnte, Alkohol als sehr gutes Lösungsmittel auch keinen Erfolg in dieser Hinsicht aufwies, wurde der nach dem Verdunsten der wässerigen Lösung erhaltene krystallinische Rückstand auf der Thonplatte von der anhaftenden Mutterlauge befreit, in möglichst wenig Alkohol gelöst und Äther bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Nach einiger Zeit hatte sich ein rein weißes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Krystallmehl abgesetzt. Das Chlorid zeigt ebensowenig wie das Jodid einen scharfen Schmelzpunkt. Bei 160° begann die Substanz roth zu werden, bei 178° zu schmelzen und war bei 182° unter Gasentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit geschmolzen. Concentrierte Schwefelsäure löst das Chlorid mit feurigrother Farbe auf.

Papaverinoläthylbromid.

Da ein Versuch, dieses Additionsproduct durch Erhitzen der Base mit überschüssigem Äthylbromid unter Rückfluss und vorgelegtem Quecksilber darzustellen, misslungen war, wurde das Papaverinol mit überschüssigem Halogenalkyl in der Druckflasche durch einige Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der gelbliche Flascheninhalt mit Wasser ausgezogen und vom ungelöst gebliebenen Rückstande, der unverändertes Papaverinol war, abfiltriert. Beim Einengen des Filtrates blieb ein gelber Syrup zurück, der auch in Alkohol leicht löslich war, aber beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder nur amorph erhalten wurde. Der Rückstand wurde deshalb in Alkohol gelöst und Äther bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Nach einigen Stunden war der Boden des Gefäßes mit sehr hübschen, kleinen, prismatischen, einen Stich ins Gelbliche zeigenden Krystallen besetzt, die nochmals auf dieselbe Weise umkrystallisiert, in der Capillare folgendes Verhalten zeigten. Bei 157° begann sich die Substanz zu röthen, bei 167° zu schmelzen und war bei 172° unter Gasentwicklung zu einer braunrothen Flüssigkeit geschmolzen. Durch schnelles Erhitzen konnte der Schmelzpunkt um 10 bis 15° erhöht werden. Die Analyse ergab:

I. 0.2033 g Substanz gaben 0.4236 g Kohlensäure und 0.1049 g Wasser.

II. 0.2378 g Substanz verbrauchten 5.15 cm^3 einer zehntelnormalen Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet auf
	I.	II.	$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$
C.....	56.82	—	56.89
H.....	5.74	—	5.60
Br	—	17.32	17.24

Papaverinolbenzylchlorid.

Die Base wurde mit einem Überschusse von Benzylchlorid durch zwei Tage auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der dunkelgelben Lösung schied sich allmählich eine gelbe, krystallinische Masse ab. Als diese nicht mehr zunahm, wurde die Flüssigkeit abgegossen und der in Wasser leicht lösliche krystallinische Rückstand durch Wasserdampf von dem noch anhaftenden Benzylchlorid befreit. Beim Einengen der Lösung zeigte sich wohl ein feiner, gelblicher Krystallsand; da aber wegen der Leichtlöslichkeit eine Reinigung auf diese Weise nicht zu erwarten war, wurde der Rückstand wiederum in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Nach einiger Zeit hatten sich feine, nadelförmige, zu büscheligen Aggregaten vereinigte Krystalle abgeschieden, die auf dem Filter gesammelt, eine schwach gelbgefärbte, verfilzte Masse darstellten. Nach nochmaliger Behandlung mit Alkohol und Äther war ihr Verhalten in der Capillare Folgendes: Von 150° an begann sich die Substanz zu röthen, bei 170° zu schmelzen und war bei 178° zu einer rothen Flüssigkeit geschmolzen, die sich bei 180° zersetzte. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Papaverinolbenzylchlorid in der Kälte farblos aufgenommen, erst beim Erwärmen ist geringe Gelbfärbung zu bemerken. Die Analyse ergab:

- I. 0.2625 g Substanz gaben 0.6468 g Kohlensäure und 0.1433 g Wasser.
- II. 0.2496 g Substanz verbrauchten 5.2 cm^3 einer zehntelnormalen Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$
C	67.20	—	67.29
H	6.07	—	5.81
Cl	—	7.40	7.37

Weitergehende Differenzen in den physiologischen Wirkungen des Papaverins und Papaverinols konnten erwartet werden, wenn in letzterem der Wasserstoff des Hydroxyls durch Methyl ersetzt worden war. Wie aber vorausgesehen werden konnte, gelang es nicht, das Papaverinol, als secundären Alkohol, zu alkylieren. Sowohl die verschiedenen Versuche, die angestellt wurden, um durch Einwirkung von Methyljodid in alkalischer Lösung den Papaverinolmethyläther darzustellen, als auch die allgemeine Methode der Umsetzung des Alkoholats mit Methyljodid führten zu keinem Resultate. Immer wurde die Hauptmenge des angewandten Papaverinols als solches zurückgewonnen und daneben konnten in mehr oder weniger beträchtlicher Menge Papaverinolmethyljodid und Papaveraldin isoliert werden. Besonders bei dem zuletzt angeführten Versuche war die Menge des Papaveraldins auffallend groß, wiewohl die starke Phosphoreszenz der Lösung, die beobachtet werden konnte, auf einen Oxydationsvorgang schließen ließ. Da auch beim Umkrystallisieren des Papaverinols sehr oft das Vorhandensein von Papaveraldin constatiert werden konnte, lag die Vermuthung nahe, dass sich die Base, in alkoholischer Lösung erwärmt, zumal bei Gegenwart von Kalihydrat, oxydiere. Und dies bestätigte sich auch, wie folgender Versuch zeigt:

Reines Papaverinol, schön ausgebildete, weiße Krystalle von scharfem Schmelzpunkte 137° , wurde in Alkohol gelöst und 12 Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht, während ein langsamer Sauerstoffstrom durch die Flüssigkeit geleitet wurde. Die Lösung färbte sich dunkler, schied aber nichts aus. Sodann wurde etwas Kalihydrat zugesetzt und weitere 12 Stunden unter obigen Bedingungen erhitzt. Auch so war kein Niederschlag von Papaveraldin zu bemerken. Als aber nach dem Einengen der Rückstand in Methylalkohol gelöst wurde, blieb eine erhebliche Menge reinen Papaveraldins zurück und auch aus der Lösung fiel neben den prismatischen, nadelförmigen Krystallen des Papaverinols der feine Krystallsand des Papaveraldins aus.

Da das Papaverinol nach seiner oben angeführten Constitutionsformel ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält,

war es von Interesse, die racemische Form in die beiden activen Componenten zu spalten.

Bei den diesbezüglich ausgeführten Versuchen, die leider resultatlos verliefen, ergab sich Folgendes:

Das saure weinsaure Salz des Papaverinols wurde durch Vereinigung der molecularen Mengen Säure und Base dargestellt. Die gelbgefärbte, wässrige Lösung wurde beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure zu einem dicken Syrup, ohne Krystalle auszuscheiden. Auch die alkoholische Lösung hinterließ einen amorphen Rückstand und ebensowenig hatte ein Ätherzusatz zu letzterer den gewünschten Erfolg.

Da es Amé Pictet¹ nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen war, das *n*-Methyltetrahydropapaverin mit Chinasäure in die beiden activen Componenten zu zerlegen, benützte ich dieses Reagens zu einem weiteren Versuche:

Die molecularen Mengen von Papaverinol und Chinasäure wurden in Alkohol gelöst und die heißen Lösungen vereinigt. Beim Erkalten schied sich nichts ab und auch ein Ätherzusatz verursachte keine Fällung. Nach zwei Tagen waren wohl große, bis 2 *mm* lange Krystalle ausgefallen, die aber als Papaverinol erkannt wurden, und aus der sauren Mutterlauge konnte das Salz auch nicht in reinen Krystallen erhalten werden. Die ausgeschiedene sowohl, wie die aus der Salzlösung durch Fällen mit Ammoniak zurückgewonnene Base wurden im Polarisationsapparate geprüft, waren aber optisch inactiv.

William Jackson Pope und Stanley John Peachey² haben vor kurzer Zeit auch das Tetrahydropapaverin in seine beiden activen Componenten zerlegt, und zwar benützten sie dazu die von Kipping und Pope³ beschriebene Dextro- α -Bromcamphersulfonsäure. Ich bin momentan damit beschäftigt, diese Säure darzustellen, um mit ihr weitere Versuche zur Spaltung des Papaverinols zu machen.

¹ Chemikerzeitung, XXIV, 161.

² Soc. 73, 893.

³ Soc. 67, 356.

Schließlich komme ich noch gerne der angenehmen Pflicht nach, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. G. Goldschmidt, für die Liebenswürdigkeit, mit der er meine Arbeiten durch Rath und That unterstützte und mir einen großen Theil des wertvollen Ausgangsmateriales überließ, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Die geschilderte Lösung wurde beim Erhitzen im Vacuum über Schwefelsäure zu einem dicken Syrup, der Krystalle auszuscheiden, durch die alkoholische Lösung hindurch einen empfindlichen Niederschlag und eine schwache Trübung hinterließ.

Da es sich nach diesen Vorversuchen herausstellte, daß die in der Mutterlauge vorhandene Säure in die beiden Hauptcomponenten zerfällt, habe ich dieses Reagenz mit einem weiteren Versuche

Die molecularen Aetheren von Papaverinol und Chininsäure wurden in Alkohol gelöst und die beiden Lösungen vereinigt. Beim Erkalten schied sich nichts ab und auch ein Aetherextrakt verursachte keine Fällung. Nach zweifachen Wässern wurde die Lösung bis zu einer Krystallbildung eingedunstet, die aber als Papaverinol erkannt wurden und aus dem letzten Mutterlauge konnte das Salz auch nicht in reinen Krystallen erhalten werden. Die aus verschiedenen sowohl, wie aus der Salzlösung durch Fällung mit Ammoniak zurückerhaltene Substanz war in der Polarisation apparate geprüft, wiewohl nur unvollständig.

William Jackson Pope und Henry John Leachy haben vor kurzer Zeit auch das Tetrahydrocannabinol in seine beiden activen Componenten zerlegt und zum Beweis, daß die von Kipping und Pope beschriebene Dextro- α -Bromcamphorsäure die linke Componente ist, die in der Mutterlauge dieses Salzes darzustellen war, die gleiche Methode zur Spaltung des Papaverinols zu machen.

2. Dec. 18. 1898.

2. Dec. 18. 1898.

2. Dec. 18. 1898.

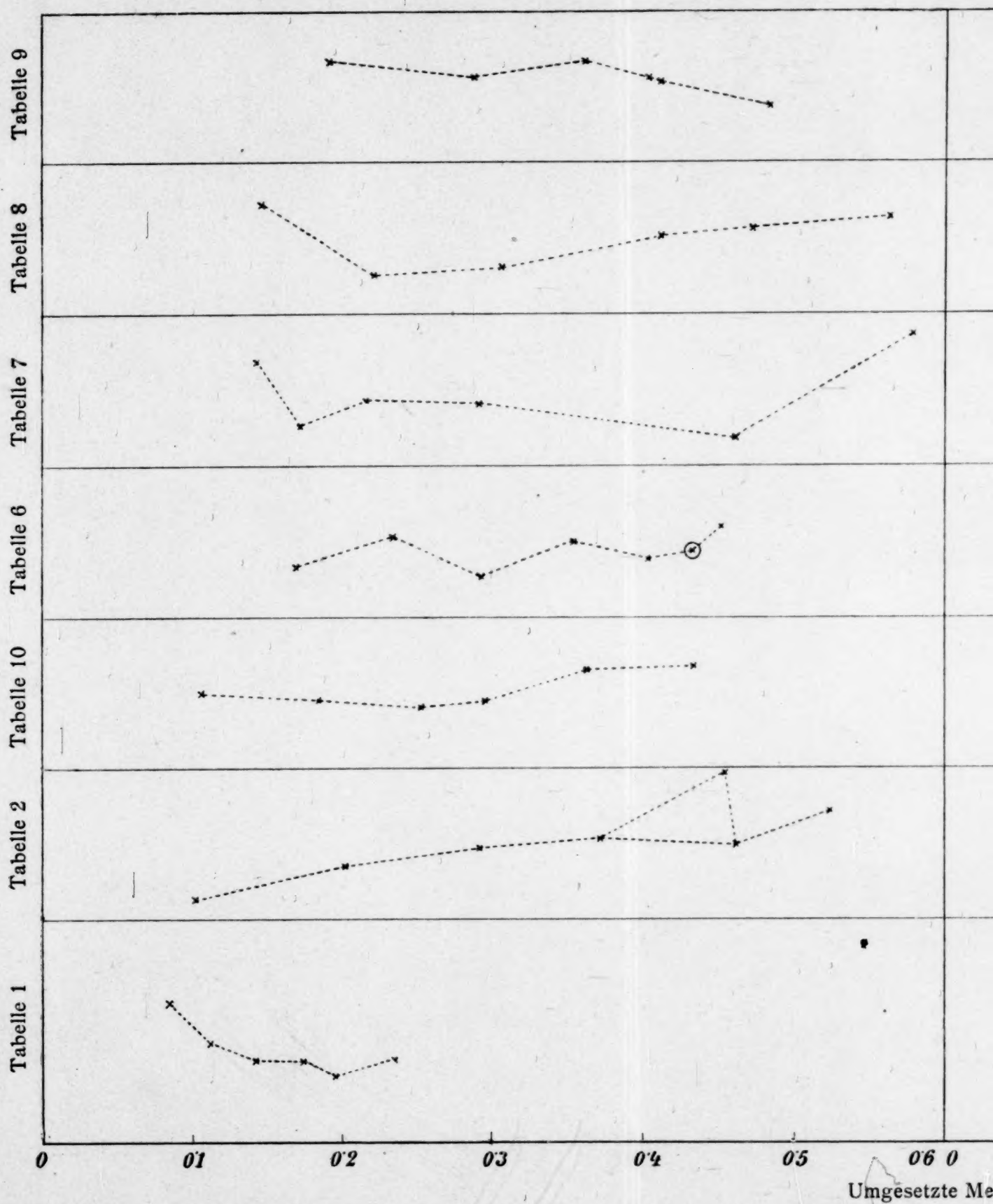
2. Dec. 18. 1898.

2. Dec. 18. 1898.

4

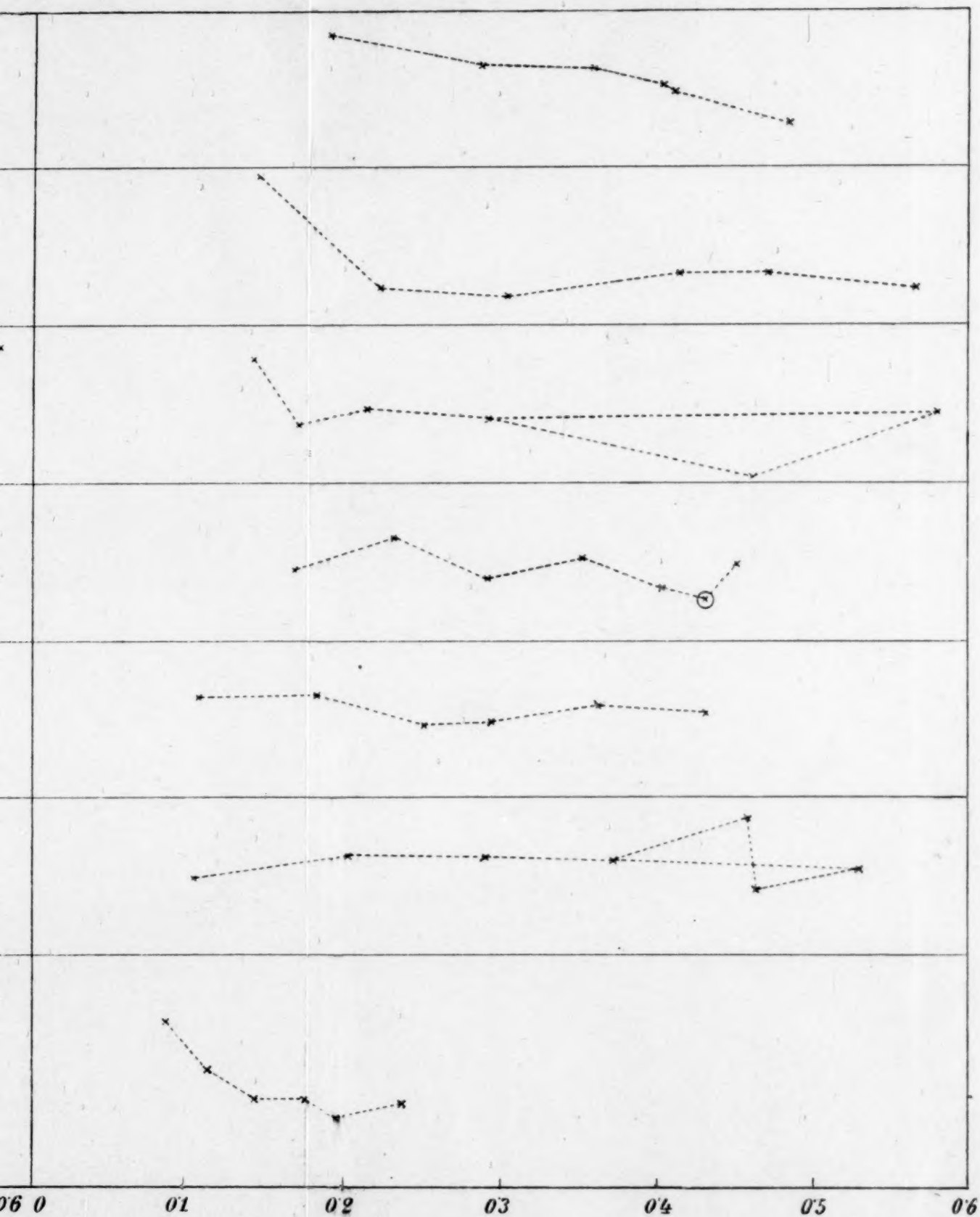
R. Wegscheider: Über die allgemeinste Form der Gesetze der chemischen Kin

k nach Bodenstein



nen Kinetik homogener Systeme.

$$\frac{4kp^2}{R^2T^2} \text{ nach Formel 38)}$$



etzte Menge.

ss., math.-naturw. Classe, Bd. CIX, Abth. II. a.

R. Wegscheider: Über die chemische Form

1 nach Bodenstedt



Über die Azofarbstoffe aus β -Naphtol und den Monosulfosäuren des α -Naphtylamins

(I. Abhandlung)

von

G. v. Georgievics.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1900.)

Von den sieben, nach dem Schema $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$ (β) (α) SO_3H

zusammengesetzten Farbstoffen, welche man aus den in der Überschrift genannten Componenten darstellen kann, ist bisher nur das schon lange bekannte Ectroth A aus Naphtionsäure und β -Naphtol beschrieben worden. Da diese Farbstoffe gleich constituiert sind und sich nur durch die Stellung der Sulfo-Gruppe im Naphtylaminreste voneinander unterscheiden, so war vorauszusetzen, dass sie sich auch beim Färben der Gespinnstfasern sehr ähnlich verhalten werden, und konnte das Studium ihres diesbezüglichen Verhaltens möglicherweise einen Aufschluss über den bisher noch völlig dunklen Zusammenhang, der zwischen den Eigenschaften eines Farbstoffes und seiner Affinität zu den Gespinnstfasern bestehen muss, geben. Außerdem bieten die genannten Farbstoffe ein passendes Beispiel, um den Einfluss, den die verschiedene Stellung der Sulfogruppe im Molecüle bei sonst gleicher Constitution der Farbstoffe auf ihre Farbe und die übrigen Eigenschaften ausübt, zu studieren.

Die Untersuchung in dem angedeuteten Sinne ist insoferne noch unvollständig, als es mir bisher noch nicht möglich war,

die Leitfähigkeiten der in Frage stehenden Farbstoffsäuren und ihre Absorptionsspectra in essigsaurer und schwefelsaurer Lösung zu ermitteln, weil die hiezu nöthigen Apparate augenblicklich noch nicht im Besitze des hiesigen Laboratoriums sind. Die am Schlusse der vorliegenden Abhandlung angeführten spectroscopischen Untersuchungen sind von Herrn Professor E. Valenta ausgeführt worden, dem ich für seine Gefälligkeit auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Das Verhalten der oben genannten Farbstoffe beim Färben von Schafwolle wird den Inhalt der nächsten Abhandlung bilden; die vorliegende Mittheilung enthält nur die Beschreibung der Darstellung und der Eigenschaften der Farbstoffe. Dieser Theil der Untersuchung ergab das interessante Resultat, dass zwischen den Eigenschaften dieser Farbstoffe und der Stellung, in welcher sie die Sulfogruppe enthalten, ein sehr deutlicher Zusammenhang besteht.

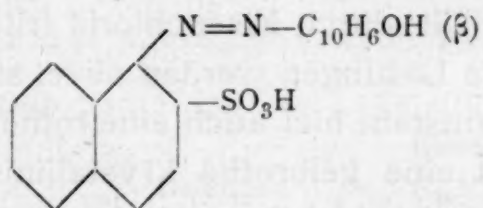
Schon bei den entsprechenden Naphtylaminsulfosäuren ist die Ähnlichkeit der Säuren von der Stellung 1.2 und 1.8 ($\text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H}$) einerseits und die der Stellung 1.6 und 1.7 anderseits erkennbar. Noch deutlicher tritt eine solche paarweise Ähnlichkeit bei den zu beschreibenden Farbstoffen auf: Die Farbstoffe — sie mögen kurz mit den betreffenden Stellungszifern bezeichnet werden — 1.6 und 1.7 könnten fast miteinander verwechselt werden; ebenso besteht zwischen den Farbstoffen 1.2 und 1.8 einerseits und 1.4, 1.5 anderseits eine große Ähnlichkeit, welche auf eine Analogie der betreffenden Stellungen im Molecüle des Naphtalins hinweist, die meines Wissens bisher nur bei der Ortho- und Peristellung besonders betont worden ist. Aus diesem Grunde erscheint auch die Angabe H. Erdmanns,¹ nach welcher die 1.2-Naphtylaminsulfosäure eine etwa 2000mal größere Leitfähigkeit als die Periverbindung besitzen soll, sehr auffällig. Dass die erstgenannte die stärkste Säure unter den α -Naphtylaminsulfosäuren sein soll, erscheint auch aus anderen Gründen unverständlich; bekannt ist ja der schützende Einfluss, den die Sulfogruppe infolge ihrer Nähe zur Amidogruppe auf diese bei manchen Reactionen der

¹ Ann., 275, S. 277.

1.2-Naphtylaminsulfosäure ausübt. Bei den beschriebenen Farbstoffen zeigt sich der Einfluss, welchen die Entfernung der Sulfogruppe von der chromophoren Azogruppe auf die Farbe ausübt, sehr deutlich: Die Farbstoffe aus 1.2 und 1.8-Naphtylaminsulfosäure färben Schafwolle gelb, die übrigen roth; die Lösungen der ersteren lassen viel mehr gelbes Licht durch als die der anderen Farbstoffe. In analoger Weise müsste auch bei den Naphtylaminsulfosäuren der Einfluss der Amidogruppe auf die Sulfogruppe in den Leitfähigkeiten dieser Verbindungen zum Ausdrucke kommen, und wäre daher eine Wiederholung dieser Bestimmungen sehr erwünscht.

Die Darstellung der Farbstoffe betreffend sei noch erwähnt, dass die Diazotierung der Naphtylaminsulfosäuren nach der Vorschrift von H. Erdmann,¹ die Verkuppelung der Diazoverbindungen mit β -Naphtol in üblicher Weise vorgenommen worden ist.

Farbstoff aus 1.2- α -Naphtylaminsulfosäure und β -Naphtol.



Zur Reinigung der 1.2-Naphtylaminsulfosäure wurde zunächst ihr Natronsalz einmal und die daraus durch Salzsäure abgeschiedene Säure zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Durch rasches Abkühlen der wässrigen Lösung der Säure wurde eine vollkommen einheitliche Krystallisation derselben erhalten. Zur Farbstoffdarstellung wurde ihr leichtlösliches Kalisalz verwendet; dasselbe gab mit salpetriger Säure eine gelbe, schwer lösliche Diazoverbindung; bei Vereinigung derselben mit einer alkalischen Lösung von β -Naphtol schied sich der Farbstoff sofort und anscheinend quantitativ in Form von blutrothen Flocken ab. Derselbe kann leicht in folgender Art gereinigt werden: Man kocht sein Natriumsalz mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge von Alkohol, versetzt mit

¹ Ann., 275, S. 213.

heißer verdünnter Salzsäure (1:3) bis zur Lösung und filtriert. Aus dem erkaltenden Filtrate scheidet sich die Farbstoffsäure in Form von glitzernden Nadeln aus, die im auffallenden Lichte metallisch grünglänzend, im durchfallenden Lichte rubinroth aussehen; unter dem Mikroskope erscheinen sie als Prismen, die an beiden Enden kegelförmig zugespitzt sind.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Substanz = 0.249, $v = 17.4$, $b = 734$, $t = 19^\circ$, $T = 16.35$.

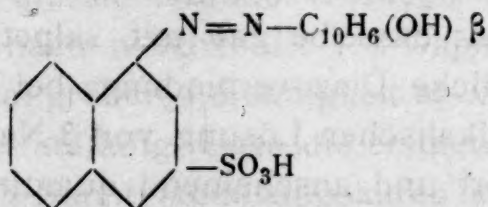
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2SO_4$
N	7.75	7.41

Löslichkeit. 100 Theile Wasser lösen bei $100^\circ C$. 0.14 g Farbstoff; 100 Theile verdünnte Essigsäure (0.114 g $C_2H_4O_2$ pro Liter) lösen bei $100^\circ C$. 0.08 g Farbstoff.¹

Reactionen. Die wässrige Lösung des Farbstoffes wird durch Ammoniak, Natronlauge, Eisessig nicht verändert; durch Zusatz von Salzsäure, von Sodalösung wird der Farbstoff in rothen Flocken gefällt; durch Eisenchlorid tritt eine Verfärbung ein, sehr verdünnte Lösungen werden olive, stärkere Lösungen roth gefärbt, und entsteht hier auch eine rothe Fällung. Kaliumbichromat erzeugt eine gelbrothe krystallinische Fällung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung roth und scheidet sich der Farbstoff krystallinisch ab. Er ist in Benzol und Xylol sehr wenig, in Aceton, Äthyl- und Amylalkohol etwas leichter löslich.

Farbstoff aus 1.3-Naphtylaminsulfosäure und β -Naphtol.



Die 1.3-Naphtylaminsulfosäure konnte aus der heißen Lösung ihres Natriumsalzes durch Salzsäure in Form von

¹ Der Zweck der Löslichkeitsbestimmungen in verdünnter Essigsäure wird in der nächsten Abhandlung klar werden; sie machen keinen Anspruch auf Genauigkeit.

Krystallnadeln abgeschieden werden, die, unter dem Mikroskope betrachtet, vollkommen einheitlich waren. Ihr Natriumsalz gab mit salpetriger Säure eine braune, schwer lösliche Diazoverbindung; bei ihrer Vereinigung mit β -Naphtol schied sich der Farbstoff als dunkle Gallerte ab, die schwer abzusaugen war; auch ist die Fällung eine unvollständige. Die Reinigung des Farbstoffes bot Schwierigkeiten, weil derselbe von allen den sieben aus β -Naphtol und den α -Naphtylaminmonosulfosäuren erhältlichen Farbstoffen das geringste Krystallisationsvermögen besitzt.

Es wurde die freie Farbsäure in Alkohol gelöst (frisch gefällt ist sie sehr leicht in Alkohol löslich) und mit so viel heißer verdünnter Salzsäure versetzt, dass die Farbstoffausscheidung erst bei circa 30° eintrat. Diese Krystallisation besteht aus dunkeln, radial gruppierten Nadeln; sie wurde nochmals, wie beschrieben, umkrystallisiert.

Die Stickstoffbestimmung des Farbstoffes gab folgendes Resultat:

Substanz = 0.2952, $v = 21.4$, $b = 730$, $t = 20^\circ$, $T = 17.39$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2SO_4$
N	7.83	7.41

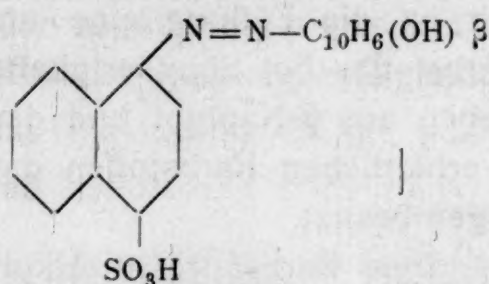
Löslichkeit. 100 Theile Wasser lösen bei 100° C. circa 0.4 bis 0.7 g¹ Farbstoff; 100 Theile verdünnte Essigsäure (0.114 g $C_2H_4O_2$ pro Liter) lösen bei 100° C. 0.31 g Farbstoff.

Reactionen. Die wässrige Lösung des Farbstoffes gibt mit Salzsäure eine kirschrothe, mit Sodalösung eine hellrothe Fällung; sie wird durch Ammoniak, Eisessig nicht verändert, durch Natronlauge etwas dunkler gefärbt; Eisenchlorid färbt sehr verdünnte Lösungen schwach violett, in concentrirteren entsteht eine rothe Fällung; Kaliumbichromat bedingt keine Veränderung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe, beim Verdünnen mit Wasser entsteht

¹ Diese Bestimmung konnte nur ganz annähernd gemacht werden, weil der Farbstoff beim Kochen mit Wasser verändert wird.

eine Fällung von gleicher Farbe. Der Farbstoff ist in Benzol ganz unlöslich, sehr schwer löslich in Xylol und Aceton, leichter löslich in Äthyl- und Amylalkohol.

Farbstoff aus 1.4-Naphtylaminsulfosäure und β -Naphtol.



Dieser von H. Caro und Roussin im Jahre 1877 entdeckte Farbstoff ist schon von Griess¹ kurz beschrieben worden; seine Angaben mögen durch Folgendes ergänzt werden. Um denselben sicher einheitlich und nicht vermischt mit dem sehr ähnlichen Farbstoffe aus 1.5-Naphtylaminsulfosäure zu erhalten, darf man nur vollkommen reine Naphtionsäure, die übrigens durch ihr so schön krystallisierendes Natronsalz leicht gereinigt werden kann, verwenden. Bei seiner Darstellung entsteht auch noch ein anderer Farbstoff in geringer Menge, der in der Mutterlauge gelöst bleibt. Die Reinigung des Farbstoffes wird so vorgenommen, wie sie Griess beschrieben hat, doch darf zur Abscheidung des Farbstoffes aus seiner alkoholischen Lösung keine starke Salzsäure genommen werden, weil sonst ein salzsaures Salz der Farbsäure entsteht.

Die Stickstoffbestimmung meines Präparates ergab durch Zufall genau den theoretisch berechneten Wert:

Substanz = 0.3238, $v = 21.8$, $b = 73.5$, $t = 21^\circ$, $T = 18.5$.

In 100 Theilen:

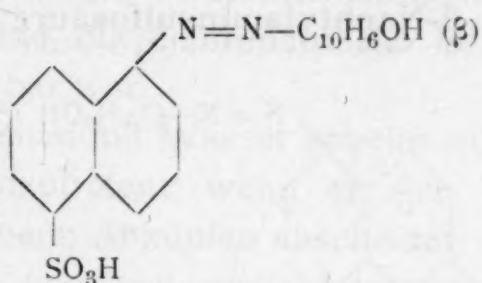
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}_4$
N	7.41	7.41

Löslichkeit. 100 Theile Wasser lösen bei 100°C . 2.6 Theile Farbstoff; 100 Theile verdünnte Essigsäure (0.114 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ pro Liter) lösen bei 100°C . 0.9 Theile Farbstoff.

¹ Berl. Ber., 11, 2199.

Reactionen. Die wässrige Lösung des Farbstoffes wird durch verdünnte Salzsäure gelblich gefärbt, dann entsteht eine gelbe gallertige Fällung; Sodalösung wirkt ähnlich; durch Ammoniak, durch Natronlauge wird die Lösung dunkler gefärbt; Zusatz von Eisessig ruft keine Veränderung hervor; Eisenchlorid färbt sehr verdünnte Lösungen gelb, in concentrirteren Lösungen entsteht ein gelber flockiger Niederschlag; Kaliumbichromat bewirkt in der sehr verdünnten Lösung eine intensive Orangefärbung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe, beim Verdünnen mit Wasser tritt Entfärbung und Abscheidung des Farbstoffes in gelben Flocken ein. In Benzol, Xylol und Aceton ist der Farbstoff so gut wie unlöslich; leichter ist er in Amylalkohol, am leichtesten in Äthylalkohol löslich.

Farbstoff aus 1.5-Naphtylaminsulfosäure und β -Naphtol.



Die 1.5-Naphtylaminsulfosäure wurde in ähnlicher Weise wie die Naphtionsäure gereinigt; so wie diese gibt sie mit salpetriger Säure eine gelblich gefärbte, schwer lösliche Diazoverbindung. Der aus der letzteren und β -Naphtol entstehende Farbstoff ist dem früher beschriebenen Ectroth in jeder Beziehung sehr ähnlich und wurde auch in derselben Weise gereinigt.

Die Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

Substanz = 0.269, $v = 17.6$, $b = 723$, $t = 19^\circ$, $T = 16.35$.

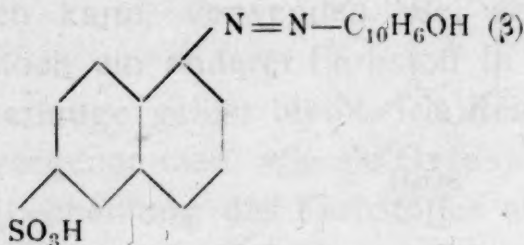
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}_4$
N	7.2	7.41

Löslichkeit. 100 Theile Wasser lösen bei 100° C. 13 Theile Farbstoff; die erhaltene Lösung war sehr dickflüssig und konnte schwer filtriert werden; die Bestimmung dürfte daher nur annähernd richtig sein.

Reactionen. Die wässrige Lösung des Farbstoffes wird sowohl durch verdünnte Salzsäure, wie auch durch Sodalösung sofort gallertartig gefällt; Ammoniak und Natronlauge färben die Lösung etwas dunkler; Eisenchlorid färbt die sehr verdünnte (gelblichrothe) Lösung bläulichroth, in concentrirterer Lösung tritt Fällung ein; Kaliumbichromat färbt die Lösung gelblich und trübt dieselbe. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe; beim Verdünnen wird er in braunen Flocken gefällt. In Benzol, Xylol und Amylalkohol ist der Farbstoff kaum löslich; leichter in Aceton, am leichtesten in Äthylalkohol.

Farbstoff aus 1.6-Naphtylaminsulfosäure und β -Naphtol.



Bei der Reinigung der 1.6-Naphtylaminsulfosäure war das Augenmerk darauf gerichtet, dieselbe vollkommen frei von 1.7-Naphtylaminsulfosäure zu erhalten; es war dies leicht durch Umkrystallisieren der Säure aus Wasser zu erreichen, und wurden für die Farbstoffdarstellung nur ganz einheitliche Krystallisationen verwendet, welche aus den für die 1.6-Naphtylaminsulfosäure charakteristischen rhombischen Plättchen bestanden. Die Säure gibt eine dunkle, schwer lösliche Diazo-Verbindung; mit β -Naphtol zusammengebracht, fällt der Farbstoff sofort als dunkel rothbraune, gallertige Masse heraus, so dass die ganze Flüssigkeit breiartig erstarrt. Es war nicht möglich, diese Fällung durch Absaugen von der Flüssigkeit zu trennen; sie musste auf Thonteller verstrichen werden. In Alkohol gelöst

und heiß mit verdünnter Salzsäure versetzt, schied sich die Farbsäure in prächtig kupferroth glänzenden Blättchen ab.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Substanz = 0.3247, $v = 22$, $b = 734$, $t = 22^\circ$, $T = 19.66$.

In 100 Theilen:

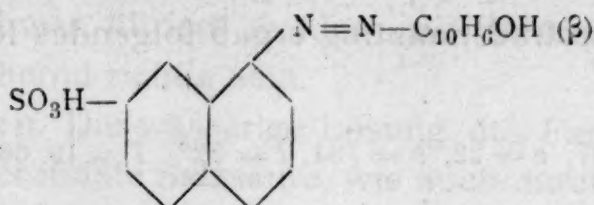
	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2SO_4$
N	7.4	7.41

Löslichkeit. 100 Theile Wasser lösen bei $100^\circ C$. ungefähr 0.5 g Farbstoff; in 100 Theilen verdünnter Essigsäure (0.114 g $C_2H_4O_2$ pro Liter) löst sich beiläufig 0.1 Theil Farbstoff. Die letztere Zahl konnte nur geschätzt werden, weil beim Kochen des Farbstoffes mit verdünnter Essigsäure eine Farbenänderung eintritt und die colorimetrische Bestimmung daher nicht gut durchführbar war.

Auch beim Kochen mit Wasser scheint eine Veränderung des Farbstoffes einzutreten; wenn er sich aus einer heiß bereiteten Lösung beim Abkühlen abscheidet, so kann er nur durch Anwendung von viel mehr Lösungsmittel wieder in Lösung gebracht werden.

Reactionen. Die wässrige Lösung des Farbstoffes wird durch verdünnte Salzsäure nicht so leicht, wie dies bei dem früher besprochenen Farbstoffe der Fall ist, gefällt; mit Soda-lösung versetzt, tritt zunächst keine Veränderung ein, bei Anwendung eines Überschusses wird die Flüssigkeit ganz dick, ohne Trübung, und beim Erwärmen fällt der Farbstoff quantitativ heraus; Ammoniak lässt die Lösung unverändert, Natronlauge färbt sie etwas dunkler; Eisenchlorid entfärbt sehr verdünnte Lösungen, concentrirtere werden gefällt; Kaliumbichromat bewirkt eine schwache Gelbfärbung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe; beim vorsichtigen Verdünnen bleibt die Lösung zunächst klar und violett gefärbt, dann tritt Fällung ein. In Benzol, Xylol, Aceton und Amylalkohol ist der Farbstoff fast unlöslich.

Farbstoff aus 1.7-Naphtylaminsulfosäure und β -Naphtol.



Die 1.7-Naphtylaminsulfosäure wurde ebenfalls durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt, und nur die einheitlichen Krystallisationen, welche aus flachen Nadeln bestanden und eine Beimischung von 1.6-Naphtylaminsulfosäure nicht erkennen ließen, zur Farbstoffdarstellung verwendet.

Die Säure gibt eine dunkle Diazoverbindung, beim Verkuppeln mit β -Naphtol fällt der Farbstoff als hellrother Niederschlag aus. Derselbe löst sich am besten in verdünntem Alkohol, in Wasser oder in Alkohol allein ist er schwer löslich. Zu seiner Reinigung löst man in verdünntem Alkohol und versetzt heiß mit verdünnter Salzsäure; beim Abkühlen scheidet sich die Farbsäure in Form von schön goldglänzenden, feinen Nadeln ab.

Die Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

Substanz = 0.3699, $v = 25.6$, $b = 735$, $t = 21^\circ$, $T = 18.49$.

In 100 Theilen:

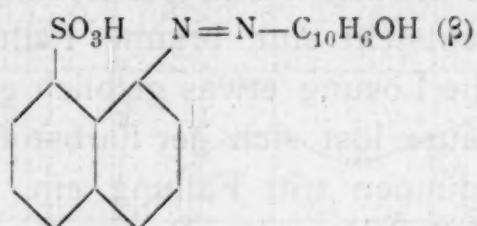
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}_4$
N	7.61	7.41

Der Farbstoff zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem früher besprochenen aus der 1.6-Naphtylaminsulfosäure. Die Veränderung, welche dieser beim Kochen erfährt, zeigt sich bei dem Farbstoffe aus 1.7-Naphtylaminsulfosäure noch viel deutlicher; er verliert hiebei vollkommen seine Löslichkeit in Wasser. Die Ursache dieser Erscheinung wird untersucht werden. Aus diesem Grunde konnte eine Löslichkeitsbestimmung nicht gemacht werden.

Reactionen. Die wässrige Lösung des Farbstoffes wird durch verdünnte Salzsäure, wie auch durch Sodalösung vollständig gefällt; Ammoniak und Natronlauge bewirken keine

Veränderung; Eisenchlorid und Kaliumbichromat erzeugen selbst in sehr verdünnten Lösungen rothe Fällungen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe, beim Verdünnen fällt ein rother Niederschlag aus. In Benzol, Xylol und Aceton ist der Farbstoff unlöslich.

Farbstoff aus 1.8-Naphtylaminsulfosäure und β -Naphtol.



Die 1.8-Naphtylaminsulfosäure konnte durch Umkrystallisieren ihres schwer löslichen Natronsalzes aus Wasser leicht in reinem Zustande erhalten werden; sie wurde in Form ihres leicht löslichen Kalisalzes in die rothbraune Diazoverbindung überführt. Bei Vereinigung derselben mit β -Naphtol fiel der Farbstoff nach einiger Zeit als rothbrauner Niederschlag aus. Die dunkel gefärbte Mutterlauge enthielt einen zweiten Körper mit viel schwächer ausgeprägtem Farbstoffcharakter. Das Natronsalz des Farbstoffes scheidet sich aus wässerigen Lösungen so fein vertheilt ab, dass es nicht filtriert werden konnte. Dagegen gelang es leicht, dieses Salz aus kochsalzhaltigen Lösungen in Form von mikroskopischen, an beiden Enden zugespitzten Nadeln zu erhalten. Die Reindarstellung der Farbsäure wurde wie bei den übrigen Farbstoffen vorgenommen; man erhält dunkelbraune glänzende Krystalle, die sich unter dem Mikroskope als breite Prismen darstellen. Auffallend ist die Ähnlichkeit dieses Farbstoffes mit jenem aus 1.2-Naphtylaminsulfosäure und β -Naphtol.

Die Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

Substanz = 0.2909, $v = 19.8$, $b = 725$, $t = 18^\circ$, $T = 15.36$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}_4$
N	7.47	7.41

Löslichkeit. 100 Theile Wasser lösen bei 100° C. 0·21 g Farbstoff; 100 Theile verdünnte Essigsäure (0·114 g $C_2H_4O_2$ pro Liter) lösen bei 100° C. 0·17 g Farbstoff.

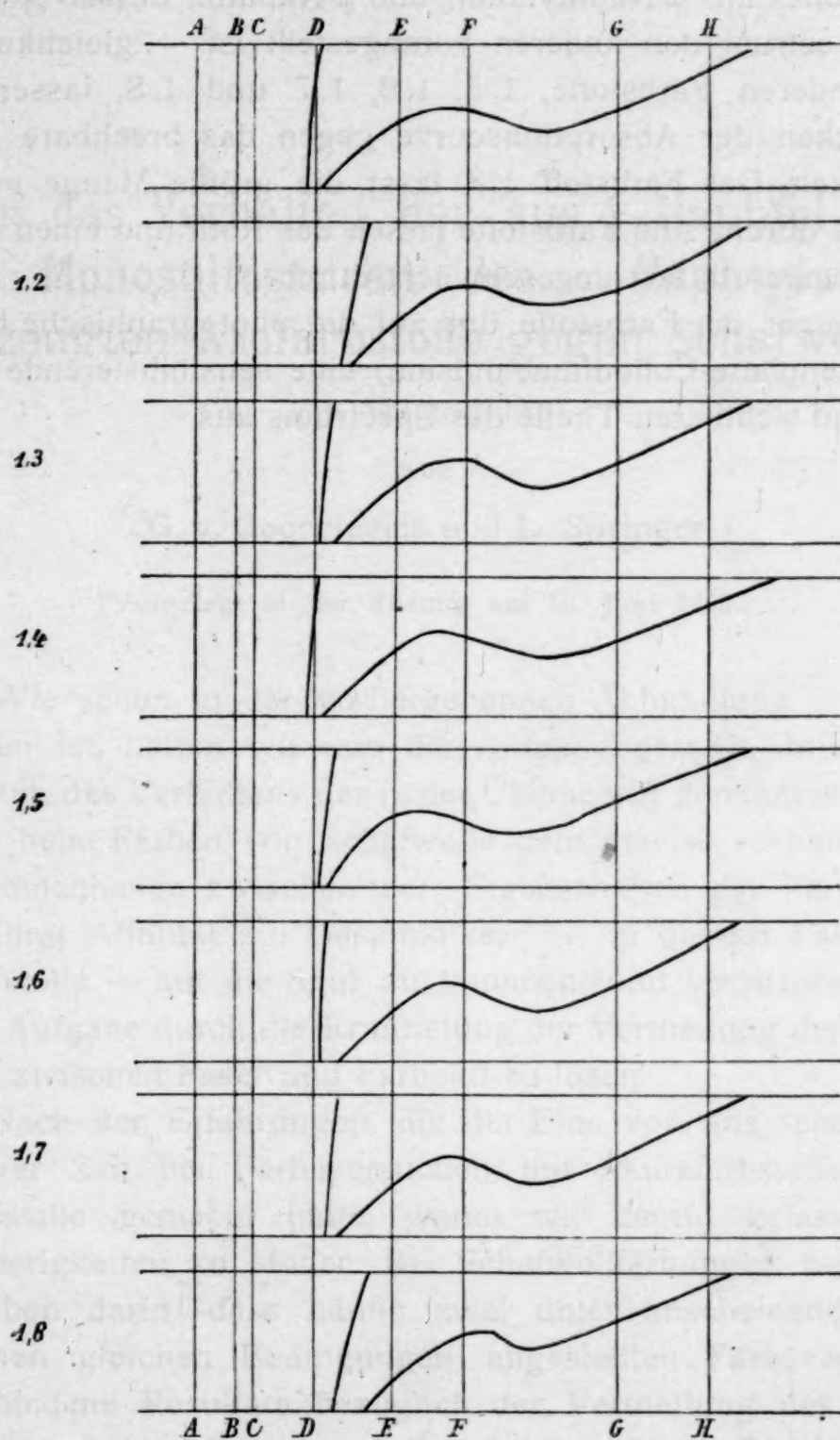
Reactionen. Die wässrige Lösung des Farbstoffes gibt sowohl mit verdünnter Salzsäure, wie auch mit Sodalösung rothe Fällungen; Ammoniak lässt unverändert, Natronlauge färbt die Lösung etwas dunkler; Eisessig färbt sie röthlich; Eisenchlorid färbt die sehr verdünnte Lösung grünlichgelb, in concentrirteren entsteht eine braune Fällung; mit Kaliumbichromat wird die Lösung etwas gelblich gefärbt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit kirschrother Farbe, beim Verdünnen tritt Fällung ein. In Benzol, Xylol, Aceton und Amylalkohol ist der Farbstoff sehr wenig löslich; am meisten in Äthylalkohol.

Spectroskopische Untersuchung der Farbstoffe.

(Ausgeführt von Prof. E. Valenta.)

Die sämtlichen Absorptionsspectra wurden mittels eines Krüss'schen Spectroskopes mit Leichtflintprisma untersucht; dieser Apparat gestattete, da das Prisma auch im violetten Theile des Spectrums noch sehr lichtdurchlässig ist, auch hier noch eine gute Beobachtung. Ergänzt wurden diese Beobachtungen für die Grenze des Violetts gegen Ultraviolett durch photographische Aufnahmen der Absorptionsspectra, zu welchem Zwecke ein Glasspectrograph von Steinheil in München Verwendung fand. Als Lösungsmittel für die Farbstoffe diente Alkohol (von 96 Volumprocent); die Resultate der Untersuchung sind in der üblichen Weise in Form von Absorptionscurven auf nebenstehender Tafel dargestellt, und zwar entspricht die kurze Curve einer concentrirten, die zweite Curve einer verdünnteren Lösung des betreffenden Farbstoffes. Die Concentration wurde für alle Farbstoffe gleich groß gewählt.

Wenn man die den einzelnen Farbstofflösungen entsprechenden Curven betrachtet, so wird man (insbesonders tritt dies bei den kürzeren Curven klar hervor) bemerken, dass



die beiden Farbstoffe, welche die Azo- und die Sulfogruppe in 1.2, respective in 1.8 enthalten, verhältnismäßig viel gelbe Strahlen durchlassen. Der Farbstoff der Stellung 1.3 schneidet weiter gegen das rothe Ende des Spectrums ab; am weitesten geht diese Absorption bei dem Farbstoffe von der Stellung 1.4, bei welchem dieselbe fast jener der Muttersubstanz — d. i. des

Farbstoffes aus α -Naphtylamin und β -Naphtol, dessen Absorptionsspectrum den anderen vorangestellt ist — gleichkommt. Die anderen Farbstoffe, 1.5, 1.6, 1.7 und 1.8, lassen ein Vorrücken der Absorptionscurve gegen das brechbare Ende bemerken. Der Farbstoff 1.8 lässt die größte Menge gelben Lichtes durch. Alle Farbstoffe lassen das Roth und einen Theil des Orangeroth fast ungeschwächt durch.

Keiner der Farbstoffe übt auf die photographische Platte (Trockenplatte-Collodiumemulsion) eine sensibilisierende Wirkung im sichtbaren Theile des Spectrums aus.

Über das Verhalten der aus β -Naphthol und den Monosulfosäuren des α -Naphthylamins erzeugten Azofarbstoffe gegen Schafwolle

(II. Abhandlung)

von

G. v. Georgievics und L. Springer.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1900.)

Wie schon in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt worden ist, hatten wir uns die Aufgabe gestellt, durch das Studium des Verhaltens der in der Überschrift genannten Farbstoffe beim Färben von Schafwolle dem gewiss vorhandenen Zusammenhange zwischen den Eigenschaften der Farbstoffe und ihrer Affinität zur Gespinnstfaser — in diesem Falle zur Schafwolle — auf die Spur zu kommen, und versuchten wir, diese Aufgabe durch die Ermittlung der Vertheilung der Farbstoffe zwischen Faser und Farbbad zu lösen.

Nach den Erfahrungen, die der Eine von uns schon vor längerer Zeit bei Färbeversuchen mit Säurefarbstoffen auf Schafwolle gemacht hatte, waren wir darauf gefasst, auf Schwierigkeiten zu stoßen. Bei Schafwollfärbungen bestehen dieselben darin, dass häufig zwei unter anscheinend vollkommen gleichen Bedingungen angestellten Färbeversuche verschiedene Resultate bezüglich der Vertheilung des Farbstoffes zwischen Faser und Farbflotte ergeben. Die Ursache dieses Nichtübereinstimmens gleicher Versuche liegt offenbar in der Natur der Schafwollfaser, welche von Farblösungen viel schwerer als Baumwolle und Seide durchdrungen wird. Wir konnten uns aber mehrfach überzeugen, dass trotzdem in jedem einzelnen Falle (mit Ausnahme des Farbstoffes aus 1.7-Naphthylaminsulfosäure) eine, wenn auch nicht sehr genaue Überein-

stimmung gleicher Versuche durch mehrmalige Wiederholung derselben erreichbar ist. Wenn man diesen Umstand im Auge behält, so wird man nicht zögern, unsere weiter unten mitgetheilten Resultate als Beweis dafür gelten zu lassen, dass die in Rede stehenden Farbstoffe in ihrer Vertheilung zwischen Faser und Farbflotte dem Henry'schen Gesetze gehorchen; sie müssen sich daher in Farbflotte und Faser in demselben chemischen Zustande, also als freie Farbsäuren befinden. Da das Verhältniss $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$ eine, wenn auch nicht sehr genaue Constanz aufweist, so müssen die Farbstoffe überdies in Farbbad und Faser dieselbe Molecularconstitution besitzen.

Die Schafwollfärbungen dieser Farbstoffe sind daher keine chemischen Verbindungen der Farbsäuren mit dem Keratin der Wolle, wie man bisher fast allgemein angenommen hatte.

Aus unseren Versuchen ist weiters der Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Adsorption der untersuchten Farbstoffe deutlich zu ersehen. Die Farbsäuren werden aus ihren wässerigen Lösungen von der Wollfaser fast gar nicht aufgenommen; das Färben wird erst durch den Zusatz von Essigsäure ermöglicht, und hat eine Vermehrung der Essigsäure auch eine stärkere Farbstoffaufnahme zur Folge (siehe Versuchsreihe 3). Wie früher gezeigt worden ist (siehe die vorstehende Abhandlung), sind thatsächlich diese Farbstoffsäuren in verdünnter Essigsäure schwerer löslich als in reinem Wasser. Trotzdem ist aber der Einfluss der Säure nach dieser Richtung hin von untergeordneter Bedeutung; es wird in einer späteren Publication gezeigt werden, dass die Hauptrolle, welche die dem Farbbade zugesetzte Säure bei diesem und allen analogen Färbeprocessen spielt, eine ganz andere ist.

Aus unseren Versuchen geht weiters hervor, dass ein Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Affinität nicht besteht; es kann dies besonders deutlich aus dem Vergleiche der Farbstoffe 1.4 und 1.5 mit den übrigen ersehen werden: Die ersteren besitzen die größte Löslichkeit in Wasser sowohl, wie auch in verdünnter Essigsäure und werden dennoch in viel größerer Menge als die anderen Farbstoffe von der Wollfaser aufgenommen. Sie besitzen also bei größerer Löslichkeit in der

Flüssigkeit, welche die Farbflotte gebildet hatte, eine größere Affinität zur Wollfaser.

Ob nicht vielleicht eine Beziehung zwischen der Stärke einer Farbsäure und ihrer Affinität zur Faser besteht, konnte bisher noch nicht ermittelt werden (siehe die vorstehende Abhandlung).

Bevor wir zur Beschreibung der Versuche übergehen, sei noch erwähnt, dass die Färbungen des Farbstoffes 1.4 am leichtesten sind; am wenigsten leicht sind die der Farbstoffe 1.8, 1.7 und 1.6.

Experimenteller Theil.

Zu den Versuchen wurde eine La Plata-Primawolle verwendet, welche sich in der Indigoküpe leicht vollkommen gleichmäßig färben ließ und somit für den vorliegenden Zweck gut geeignet erschien. Die Versuche sind in folgender Weise durchgeführt worden: 2 g Wolle wurden mit 350 cm^3 einer Essigsäure, die pro Liter 0.114 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ enthielt, und einer wechselnden Menge Farbsäure während $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Stunde in mit langen Rückflussröhren versehenen Glaskolben kochend gefärbt. Farbflotte und Faser blieben also bei allen Versuchen

constant, und bedeutet der Ausdruck $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$ in den nachstehenden Tabellen das directe Verhältniß der Farbstoffmenge, welche nach dem Färben im Farbbade zurückgeblieben war, zu jener, welche die Faser aufgenommen hatte. Die erstere Zahl wurde durch colorimetrische Bestimmung ermittelt, die zweite aus der Differenz gerechnet. Nach dem Färben wurde die Schafwolle möglichst vollständig und rasch aus dem Farbbade entfernt und dieses abgekühlt. Bei manchen Versuchen trat hierbei eine theilweise Abscheidung des Farbstoffes ein; in diesen Fällen musste die Farbflotte zunächst abgemessen werden, da sie durch die Entfernung der gefärbten Wolle eine Verringerung erfahren hatte, und hierauf durch Zugabe einer bestimmten Menge von Wasser und Erwärmen eine klare Lösung hergestellt. Die in einer Tabelle angeführten Versuche sind gleichzeitig in einem gemeinschaftlichen Glycerinbade gemacht worden.

Farbstoffes aus α -Naphtylamin und β -Naphtol, dessen Absorptionsspectrum den anderen vorangestellt ist — gleichkommt. Die anderen Farbstoffe, 1.5, 1.6, 1.7 und 1.8, lassen ein Vorrücken der Absorptionscurve gegen das brechbare Ende bemerken. Der Farbstoff 1.8 lässt die größte Menge gelben Lichtes durch. Alle Farbstoffe lassen das Roth und einen Theil des Orangeroth fast ungeschwächt durch.

Keiner der Farbstoffe übt auf die photographische Platte (Trockenplatte-Collodiumemulsion) eine sensibilisierende Wirkung im sichtbaren Theile des Spectrums aus.

Über das Verhalten der aus β -Naphtol und den Monosulfosäuren des α -Naphtylamins erzeugten Azofarbstoffe gegen Schafwolle

(II. Abhandlung)

von

G. v. Georgievics und L. Springer.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1900.)

Wie schon in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt worden ist, hatten wir uns die Aufgabe gestellt, durch das Studium des Verhaltens der in der Überschrift genannten Farbstoffe beim Färben von Schafwolle dem gewiss vorhandenen Zusammenhange zwischen den Eigenschaften der Farbstoffe und ihrer Affinität zur Gespinnstfaser — in diesem Falle zur Schafwolle — auf die Spur zu kommen, und versuchten wir, diese Aufgabe durch die Ermittlung der Vertheilung der Farbstoffe zwischen Faser und Farbbad zu lösen.

Nach den Erfahrungen, die der Eine von uns schon vor längerer Zeit bei Färbeversuchen mit Säurefarbstoffen auf Schafwolle gemacht hatte, waren wir darauf gefasst, auf Schwierigkeiten zu stoßen. Bei Schafwollfärbungen bestehen dieselben darin, dass häufig zwei unter anscheinend vollkommen gleichen Bedingungen angestellten Färbeversuche verschiedene Resultate bezüglich der Vertheilung des Farbstoffes zwischen Faser und Farbflotte ergeben. Die Ursache dieses Nichtübereinstimmens gleicher Versuche liegt offenbar in der Natur der Schafwollfaser, welche von Farblösungen viel schwerer als Baumwolle und Seide durchdrungen wird. Wir konnten uns aber mehrfach überzeugen, dass trotzdem in jedem einzelnen Falle (mit Ausnahme des Farbstoffes aus 1.7-Naphtylaminsulfosäure) eine, wenn auch nicht sehr genaue Überein-

stimmung gleicher Versuche durch mehrmalige Wiederholung derselben erreichbar ist. Wenn man diesen Umstand im Auge behält, so wird man nicht zögern, unsere weiter unten mitgetheilten Resultate als Beweis dafür gelten zu lassen, dass die in Rede stehenden Farbstoffe in ihrer Vertheilung zwischen Faser und Farbflotte dem Henry'schen Gesetze gehorchen; sie müssen sich daher in Farbflotte und Faser in demselben chemischen Zustande, also als freie Farbsäuren befinden. Da das Verhältniss $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$ eine, wenn auch nicht sehr genaue Constanz aufweist, so müssen die Farbstoffe überdies in Farbbad und Faser dieselbe Molecularconstitution besitzen.

Die Schafwollfärbungen dieser Farbstoffe sind daher keine chemischen Verbindungen der Farbsäuren mit dem Keratin der Wolle, wie man bisher fast allgemein angenommen hatte.

Aus unseren Versuchen ist weiters der Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Adsorption der untersuchten Farbstoffe deutlich zu ersehen. Die Farbsäuren werden aus ihren wässerigen Lösungen von der Wollfaser fast gar nicht aufgenommen; das Färben wird erst durch den Zusatz von Essigsäure ermöglicht, und hat eine Vermehrung der Essigsäure auch eine stärkere Farbstoffaufnahme zur Folge (siehe Versuchsreihe 3). Wie früher gezeigt worden ist (siehe die vorstehende Abhandlung), sind thatsächlich diese Farbstoffsäuren in verdünnter Essigsäure schwerer löslich als in reinem Wasser. Trotzdem ist aber der Einfluss der Säure nach dieser Richtung hin von untergeordneter Bedeutung; es wird in einer späteren Publication gezeigt werden, dass die Hauptrolle, welche die dem Farbbade zugesetzte Säure bei diesem und allen analogen Färbeprocessen spielt, eine ganz andere ist.

Aus unseren Versuchen geht weiters hervor, dass ein Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Affinität nicht besteht; es kann dies besonders deutlich aus dem Vergleiche der Farbstoffe 1.4 und 1.5 mit den übrigen ersehen werden: Die ersteren besitzen die größte Löslichkeit in Wasser sowohl, wie auch in verdünnter Essigsäure und werden dennoch in viel größerer Menge als die anderen Farbstoffe von der Wollfaser aufgenommen. Sie besitzen also bei größerer Löslichkeit in der

Flüssigkeit, welche die Farbflotte gebildet hatte, eine größere Affinität zur Wollfaser.

Ob nicht vielleicht eine Beziehung zwischen der Stärke einer Farbsäure und ihrer Affinität zur Faser besteht, konnte bisher noch nicht ermittelt werden (siehe die vorstehende Abhandlung).

Bevor wir zur Beschreibung der Versuche übergehen, sei noch erwähnt, dass die Färbungen des Farbstoffes 1.4 am leichtesten sind; am wenigsten echt sind die der Farbstoffe 1.8, 1.7 und 1.6.

Experimenteller Theil.

Zu den Versuchen wurde eine La Plata-Primawolle verwendet, welche sich in der Indigoküpe leicht vollkommen gleichmäßig färben ließ und somit für den vorliegenden Zweck gut geeignet erschien. Die Versuche sind in folgender Weise durchgeführt worden: 2 g Wolle wurden mit 350 cm^3 einer Essigsäure, die pro Liter 0.114 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ enthielt, und einer wechselnden Menge Farbsäure während $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Stunde in mit langen Rückflussröhren versehenen Glaskolben kochend gefärbt. Farbflotte und Faser blieben also bei allen Versuchen constant, und bedeutet der Ausdruck $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$ in den nach-

stehenden Tabellen das directe Verhältniß der Farbstoffmenge, welche nach dem Färben im Farbbade zurückgeblieben war, zu jener, welche die Faser aufgenommen hatte. Die erstere Zahl wurde durch colorimetrische Bestimmung ermittelt, die zweite aus der Differenz gerechnet. Nach dem Färben wurde die Schafwolle möglichst vollständig und rasch aus dem Farbbade entfernt und dieses abgekühlt. Bei manchen Versuchen trat hierbei eine theilweise Abscheidung des Farbstoffes ein; in diesen Fällen musste die Farbflotte zunächst abgemessen werden, da sie durch die Entfernung der gefärbten Wolle eine Verringerung erfahren hatte, und hierauf durch Zugabe einer bestimmten Menge von Wasser und Erwärmen eine klare Lösung hergestellt. Die in einer Tabelle angeführten Versuche sind gleichzeitig in einem gemeinschaftlichen Glycerinbade gemacht worden.

Färbungen des Farbstoffes aus 1.8-Naphtylaminsulfosäure.

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Auf- genommene Farbstoff- menge	$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
1	0.01 g	0.0029 g	0.0071 g	2.4
2	0.02	0.0059	0.0141	2.5
3	0.04	0.0104	0.0297	2.8
4	0.06	0.0182	0.0419	2.3
5	0.1	0.0274	0.0726	2.6

Die Farbflotten zeigten nach dem Färben genau denselben Farbenton und ließen sich daher, trotz ihrer stark gelben Farbe, sehr gut colorimetrieren. Der Ausdruck $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$ zeigt eine befriedigende Konstanz.

Färbungen des Farbstoffes aus 1.2-Naphtylaminsulfosäure.

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Auf- genommene Farbstoff- menge	$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
1	0.01 g	0.00253 g	0.00747 g	2.9
2	0.02	0.0056	0.0144	2.6
3	0.04	0.0114	0.0286	2.5
4	0.06	0.0193	0.0408	2.1

Die Farbflotten waren hier nach dem Färben bräunlich gefärbt und war daher eine genaue Bestimmung durch Vergleich mit einer Type-Lösung unmöglich. Etwas besser fielen einige Versuche aus, die wir durch Anwendung von mehr Essigsäure (der fünffachen Menge) angestellt hatten:

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Auf- genommene Farbstoff- menge	$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
5	0.06 g	0.007 g	0.053 g	7.6
6	0.1	0.0122	0.0879	7.2

Färbungen des Farbstoffes aus 1.6-Naphtylaminsulfosäure.

Bei diesem Farbstoffe war es sehr schwierig, eine befriedigende Übereinstimmung von zwei gleichen Versuchen zu erzielen; die Ursache liegt darin, dass der Farbstoff durch Kochen mit Wasser verändert wird. Die folgenden drei Versuche waren die besten:

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der, Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Auf- genommene Farbstoff- menge	$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
1	0.01 g	0.00138 g	0.00862 g	6.2
2	0.04	0.00544	0.0346	6.3
3	0.06	0.00864	0.0514	6.0

Färbungen des Farbstoffes aus 1.7-Naphtylaminsulfosäure.

Dieser Farbstoff verliert beim Kochen seine Löslichkeit, und waren auch nur annähernd genaue Bestimmungen undurchführbar. Die folgenden Zahlen sind nur angeführt, um zu zeigen, dass der Farbstoff von Wolle in beiläufig gleicher Menge wie der vorhergegangene aufgenommen wird.

Angewendete Farbstoffmenge:	Von der Faser aufgenommen:
0.01 g	0.0086 g
0.02	0.02

Färbungen des Farbstoffes aus 1.5-Naphtylaminsulfosäure.

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Auf- genommene Farbstoff- menge	$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
1	0.01 g	0.0016 g	0.0084 g	5.3
2	0.02	0.0032	0.0168	5.2
3	0.04	0.00617	0.034	5.4
4	0.06	0.009	0.051	5.7
5	0.1	0.016	0.084	5.3

Die Constanz des Theilungscoefficienten kann hier als sehr befriedigend bezeichnet werden.

Färbungen des Farbstoffes aus 1.4-Naphtylaminsulfosäure.

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Auf- genommene Farbstoff- menge	$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
1	0.02 g	0.00313 g	0.0169 g	5.3
2	0.06	0.0091	0.0509	5.5
3	0.1	0.0152	0.0848	5.5

Aus einer zweiten Versuchsreihe seien folgende Versuche angeführt:

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Auf- genommene Farbstoff- menge	$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
1	0.02 g	0.00255 g	0.0175 g	6.8
2	0.06	0.0077	0.0523	6.8
3	0.1	0.01294	0.08706	6.7

Färbungen des Farbstoffes aus 1.3-Naphtylaminsulfosäure.

Bei diesem Farbstoffe, der ähnlich wie jener aus 1.7-Naphtylaminsulfosäure beim Kochen verändert wird, gelang es, bei den folgenden drei Versuchen eine sehr befriedigende Übereinstimmung zu erzielen. Die angeführten Zahlen besitzen aber nur relative Genauigkeit, denn infolge einer geringen Nuancenänderung, welche die Farbflotten beim Kochen erlitten hatten, konnten sie mit Genauigkeit nur untereinander verglichen werden.

Versuch Nr.	Menge des angewendeten Farbstoffes	In der Farbflotte verbliebene Farbstoffmenge	Auf- genommene Farbstoff- menge	$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
1	0.0064 g	0.00268 g	0.00372 g	1.4
2	0.00896	0.00362	0.00534	1.5
3	0.0179	0.00786	0.01006	1.3

Studien über die Alkyläther der Phloroglucine.

II. Abhandlung:

Zur Kenntnis der Äther des Monomethylphloroglucins

von

J. Herzig und Franz Theuer.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1900.)

So klar und den früheren Versuchen in dieser Richtung vollkommen entsprechend einerseits die Resultate bei der Einwirkung von Jodalkyl und Kali auf die Homologen des Phloroglucins sich gestalten, so wenig befriedigend sind anderseits die Ergebnisse, die Reisch¹ seinerzeit bei der Alkylierung der Äther des Mono-, Di- und Trimethylphloroglucins erhalten hat.

Durch diese Beobachtungen, welche mit denen anderer Forscher nicht immer in Einklang zu bringen sind, war der Autor genöthigt, Annahmen zu machen, die nicht nur nicht bewiesen, sondern auch zum Theile a priori unwahrscheinlich sind. Insbesondere trat der merkwürdige Umstand ein, dass der Dimethyläther des Methylphloroglucins sich beim weiteren Alkylieren so ganz anders verhielt, als man es erwarten sollte.

Bekanntlich ist die dritte Hydroxylgruppe im Phloroglucin durch den Eintritt zweier Alkylgruppen derart fixiert, dass man bei der weiteren Behandlung mit Kali und Jodalkyl ganz glatt und in guter Ausbeute die echten Trialkyläther erhält.

Bei der gleichen Behandlung des Dimethyläthers des Monomethylphloroglucins erhielt nun Reisch ein in Alkali

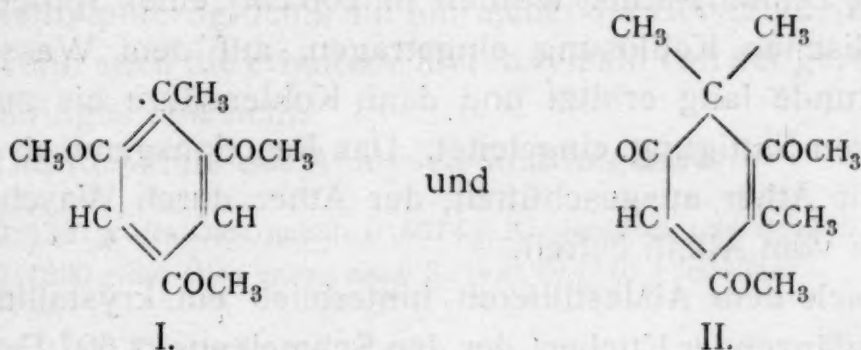
¹ Monatshefte, XX, 488.

unlösliches Product, welches einen genügend constanten Siedepunkt besaß; aber trotzdem waren die bei der Analyse erhaltenen analytischen Daten derart, dass man daraus nur auf Gemische verschiedener Körper schließen konnte. Reisch erhielt folgende Analysenzahlen:

In 100 Theilen:

C	66·62	67·29
H	7·90	7·96
OCH ₃ ...	36·67	37·53

und glaubte daraus das Vorhandensein der Verbindungen



folgern zu können. Für diese Verbindungen berechnen sich die Zahlen in 100 Theilen:

	für	
	I	II
C	65·93	67·35
H	7·69	8·16
OCH ₃	51·10	31·63

Für die Annahme der Anwesenheit der Verbindung II liegt wohl gar kein triftiger Grund vor, zumal, wie schon Reisch selbst die Bemerkung macht, diese Pseudoform von allen abweicht, die bisher bei den Phloroglucinderivaten beobachtet wurden.

Ganz abgesehen davon, ist es aber immerhin auffallend, dass der Dimethyläther des Monomethylphloroglucins sich so ganz anders verhalten sollte, wie die entsprechenden Dialkyläther des Phloroglucins selbst.

Außer den von Reisch berücksichtigten sind übrigens noch eine Reihe von Möglichkeiten vorhanden, wenn man die Verseifbarkeit der Methoxylgruppen in dem Dimethyläther annehmen könnte.

Bevor nun zur Wiederholung der Reisch'schen Versuche geschritten werden konnte, musste dementsprechend das Verhalten des Dimethyläthers gegen alkoholisches Kali untersucht werden.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Dimethyläther des Methylphloroglucins.

4 g Dimethyläther wurden in 200 cm³ einer 5procentigen alkoholischen Kalilösung eingetragen, auf dem Wasserbade eine Stunde lang erhitzt und dann Kohlensäure bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde nun mit Äther ausgeschüttelt, der Äther durch Waschen mit Wasser vom Alkali befreit.

Nach dem Abdestillieren hinterblieb ein krystallinischer, seidenglänzender Kuchen, der den Schmelzpunkt 60° C. zeigte; also unveränderter Dimethyläther. Derselbe wurde quantitativ zurückgewonnen.

Es waren also durch die constatierte Nichtverseifbarkeit der Alkylgruppen die Resultate von Reisch nur noch unwahrscheinlicher geworden und die Versuche mussten daher direct wiederholt werden.

Unser Hauptaugenmerk lenkte sich vorerst auf die Reindarstellung des Ausgangsmateriales.

Es ergab sich das nach den bisherigen bei den Phloroglucinderivaten gemachten Erfahrungen nicht sehr überraschende Resultat, dass die Methoxylzahl des mit großer Sorgfalt gereinigten Dimethyläthers mit der theoretisch berechneten nicht gut stimmen wollte; wir erhielten als bestes Resultat 35·42% Methoxyl, während die Theorie 36·90% verlangt.

Der so erhaltene Äther wurde als rein angenommen und der weiteren Behandlung mit Kali und Jodmethyl unterworfen. Dabei wurde genau nach den Angaben von Reisch vorgegangen.

Methylierung des Dimethyläthers des Monomethylphloroglucins.

5 g Dimethyläther wurden mit 2 Molekülen Natrium und 2 Molekülen Jodmethyl behandelt. Als kaliunlösliche Substanz resultierte, nachdem der ätherische Auszug solange mit alkoholischem Kali und hierauf mit Wasser gewaschen worden war, als überhaupt noch eine Färbung des Waschwassers wahrzunehmen war, ein Öl, das bei 18 mm den Siedepunkt von 140 bis 142° C. zeigte.

Die Analysen, welche mit diesem Öle vorgenommen wurden, ergaben Werte, aus welchen sich der Trimethyläther des Methylphloroglucins mit hinreichender Genauigkeit rechnen ließ, wenn auch die erhaltene Methoxylzahl von der gerechneten um Geringes abweicht.

Die Resultate der Analysen sind folgende:

- I. 0.1931 g des Öles gaben 0.4674 g Kohlensäure und 0.1310 g Wasser.
 II. 0.1330 g des Öles gaben nach Zeisel 0.4770 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_3$
	I.	II.	
C	66.01	—	65.93
H	7.54	—	7.69
OCH ₃	—	47.33	51.10

Der Trimethyläther des Methylphloroglucins stellt ein fast farbloses, leicht bewegliches Öl von schwachem, fruchtartigen Geruche dar, das, in eine Kältemischung gebracht, bei circa —13° zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt, die aber schon bei +10 bis 13° C. wieder schmilzt.

Äthylierung des Dimethyläthers des Monomethylphloroglucins.

In der Hoffnung, durch Behandlung des Dimethyläthers mit Jodäthyl und Kali statt mit Jodmethyl zu einem Körper mit höherem Schmelzpunkte zu gelangen, wurde der Dimethyläther

in ganz analoger Weise, wie dies für die Darstellung des Trimethyläthers des Methylphloroglucins angegeben ist, mit Jodäthyl und Kali behandelt. Die Reaction war nach circa 7 bis 8 Stunden beendet. Der Alkohol wurde abdestilliert, das Reactionsgemisch mit Äther ausgeschüttelt und der Äther wiederholt mit alkoholischem Kali und hierauf mit Wasser gewaschen.

Nach dem Abdestillieren hinterblieb ein Öl von sehr angenehm fruchtartigem Geruche, das alsbald krystallinisch erstarrte. Nach Absaugen und Waschen mit 30procentigem Alkohol konnte der Körper durch Umkrystallisieren aus 75procentigem Alkohol leicht rein erhalten werden.

Der Monoäthyldimethyläther des Methylphloroglucins stellt ein asbestartiges Gefüge kleiner, feiner, seidenglänzender Krystalle dar, die constant bei 38°C . schmelzen und unter einem Drucke von 16 mm bei 149 bis 151° unzersetzt destillieren.

Die Analysen der im Vacuum getrockneten Verbindung ergaben folgende, mit den theoretisch geforderten ziemlich gut übereinstimmenden Zahlen:

- I. 0.1994 g Substanz gaben 0.4932 g Kohlensäure und 0.1436 g Wasser.
- II. 0.1427 g Substanz gaben nach Zeisel 0.4933 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$
C	67.45	—	67.34
H	8.00	—	8.16
$2\text{OCH}_3 + \text{OC}_2\text{H}_5$	—	52.46	54.58
OC_2H_5	—	22.06	22.95
2OCH_3	—	30.40	31.63

Aus den vorliegenden Versuchen ist also zu ersehen, dass im Monomethylphloroglucin beim Eintritte von zwei Alkylgruppen die dritte Hydroxylgruppe in der That genau so fixiert wird, wie im Phloroglucin selbst.

Dafür konnte übrigens noch vor Wiederholung der Reischen Versuche ein anderer Wahrscheinlichkeitsbeweis erbracht

werden, indem man vom Bromderivate des Dimethyläthers des Methylphloroglucins ausgieng.

Alle Versuche, die bis jetzt im hiesigen Laboratorium gemacht worden sind, haben gezeigt, dass die Phloroglucin-derivate, welche zur Bildung der Pseudoäther nicht mehr befähigt sind, beim Bromieren in Eisessig Verbindungen liefern, deren Bromatome gegen verdünnte Alkalien vollkommen resistent sind, während sich umgekehrt aus den Bromderivaten derjenigen Körper, welche in Pseudoverbindungen übergehen, das Brom quantitativ mit verdünntem Kali abspalten ließ.

Beim Dimethyläther des Monomethylphloroglucins erwies sich nun das von uns dargestellte Bromderivat gegen verdünntes Kali als vollkommen widerstandsfähig und somit stehen die Resultate der Bromierung und Alkylierung in vollkommenem Einklange miteinander.

Bromierung des Monomethylphloroglucindimethyläthers.

5 g Dimethyläther wurden in Eisessig gelöst und das mit Eisessig verdünnte Brom langsam unter Schütteln eingetragen. Nach Abdunsten des überschüssigen Eisessigs über Kalk schieden sich Krystallnadeln aus, welche, aus Ligroin wiederholt umkrystallisiert, den constanten Schmelzpunkt 73° bis 74° C. zeigten.

Die Substanz stellt zierliche, büschelförmig angeordnete Nadeln dar, die in fast allen Solventien ziemlich leicht löslich sind. Die Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers ergab folgendes Resultat:

I. 0.1448 g Substanz gaben nach Zeisel 0.2109 g Jodsilber.

II. 0.3465 g Substanz gaben 0.3988 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6OH(CH_3)(OCH_3)_2Br_2$
OCH_3	19.20	—	19.02
Br	—	48.97	49.08

Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Bromproduct des Dimethyläthers.

0.5854 g über Öl zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz wurden mit der vierfachen der theoretisch geforderten Menge alkoholischen Kalis versetzt und $4\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Salpetersäure angesäuert.

Es schied sich dabei ein ziemlich reichlicher, weißer Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen und Trocknen den Schmelzpunkt 73 bis 74° C. zeigte. Im Filtrate wurde durch Silbernitrat nur eine ganz schwache Trübung hervorgerufen.

Es ist also durch die Behandlung mit alkoholischem Kali keine Abspaltung von Brom eingetreten und wurde das Bromproduct unverändert zurückgewonnen.

Durch die eben erwähnten Versuche war das Verhalten des Dimethyläthers des Monomethylphloroglucins vollkommen klargestellt insoferne, als die Fixierung der dritten Hydroxylgruppe bei dieser Verbindung genau so constatirt werden konnte, wie bei den Dialkyläthern des Phloroglucins selbst. Übrigens sind unterdessen durch weitere Versuche¹ beim Diäthyläther des Dimethylphloroglucins die gleichen Eigenschaften nachgewiesen worden.

Ein zweiter merkwürdiger Umstand tritt beim kritischen Lesen der Arbeit von Reisch² auffallend hervor.

In zwei Fällen hat der Autor ein öliges Product erhalten, welches er als ein Gemenge von Penta- und Tetramethylphloroglucinmonomethyläther ansieht, obwohl beim Entmethoxylieren dieses angeblichen Gemenges bloß Tetra- und Hexamethylphloroglucin erhalten werden konnte.

Diesen Widerspruch hat Reisch dadurch zu erklären versucht, dass er die Umwandlung des Pentamethylphloroglucinmonomethyläthers in das secundäre Hexamethylphloroglucin

¹ Herzig und Hauser, Monatshefte, XXI.

² L. c.

bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure annimmt, obgleich eine derartige Wanderung der Methylgruppe bei den bisher untersuchten Phloroglucinderivaten nicht constatirt werden konnte.

Mit Rücksicht auf die theoretische Wichtigkeit der hiebei in Betracht kommenden Umstände haben wir den Versuch unternommen, das von Reisch erhaltene Öl näher zu studieren. Man konnte erwarten, dass sich möglicherweise dieses Product durch Darstellung krystallisierter Derivate in die Componenten zerlegen lassen, und es kamen hiefür hauptsächlich die Bromproducte in Betracht, da dieselben in dieser Körperclasse durch große Krystallisationsfähigkeit sich auszeichnen. Das bereits erwähnte Öl bildet sich neben den Krystallen des Tetramethylphloroglucinmonomethyläthers und wird davon durch Absaugen getrennt; es ließ sich daher vermuthen, dass in demselben noch namhafte Mengen dieser Verbindung vorhanden wären. Mit Rücksicht darauf war das Studium des Verhaltens des bereits dargestellten Tetramethylphloroglucinmonomethyläthers gegen Brom in essigsaurer Lösung von großer Wichtigkeit.

Den Tetramethylphloroglucinmonomethyläther stellten wir genau nach den Angaben von Reisch¹ dar und erhielten ihn in schönen Krystallen, welche, aus Petroläther umkrystallisiert, den constanten Schmelzpunkt von 63° C. zeigen (Reisch 63°). Die relative Reinheit dieser Verbindung mag durch folgende Bestimmung illustriert werden:

0.1876 g vacuumtrockene Substanz gaben nach Zeisel 0.2388 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

		Berechnet für
		$C_6H(CH_3)_4O_2(OCH_3)$
Gefunden		
OCH_3	16.78	15.81

Bromierung des Tetramethylphloroglucinmonomethyläthers.

3 g Äther wurden in 10 cm³ Eisessig gelöst und 7.3 g Brom, mit Eisessig verdünnt, nach und nach hinzugefügt.

¹ L. c.

Die Reaction verlief ganz normal, ohne jede Erwärmung und aus der Lösung schieden sich nach mehrstündigem Stehen im Vacuum über Kalk große, farblose, bis 7 *cm* lange Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol den constanten Schmelzpunkt bei 95° C. zeigten.

Bei der Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab sich das bemerkenswerte Resultat, dass die Methoxylbestimmung rein negativ ausfiel.

Es lag also anscheinend hier ein Fall vor, welcher mit der zuerst von Rohm¹ ganz vereinzelt beobachteten Reaction des Monomethyläthers des Trimethylphloroglucins in Relation zu bringen wäre.

Sowie dort, hat auch hier schon in der Kälte durch die Einwirkung des Broms eine Entmethoxylierung stattgefunden und in der That ist die Übereinstimmung in Bezug auf den Bromgehalt mit dem für das Dibromtetramethylphloroglucin geforderten eine ziemlich genaue.

0.3127 *g* Substanz gaben 0.3429 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6O_3(CH_3)_4Br_2$
Br	46.65	47.05

Mit Rücksicht auf diese, vom theoretischen Standpunkte aus wichtige Beobachtung haben wir es für nöthig erachtet, die Identität des aus dem Tetramethylphloroglucinmonomethyläther erhaltenen Körpers mit dem Dibromtetramethylphloroglucin auch durch Darstellung dieser Verbindung aus dem bereits wiederholt erhaltenen Tetramethylphloroglucin selbst zu stützen.

4.5 *g* Tetramethylphloroglucin wurden in 40 *cm*² Eisessig vertheilt und hierauf 10.2 *g* Brom, ebenfalls in Eisessig gelöst, nach und nach eingetragen. Unter mäßiger Entwicklung von Bromwasserstoff, die von einer gelinden Erwärmung begleitet war, löste sich das Tetramethylphloroglucin. Schon nach mehrstündigem Stehen über Kalk schied die dunkelrothe Lösung

¹ Monatshefte, XXI, 498.

prächtig ausgebildete, farblose Nadeln aus, welche durch Absaugen von den Mutterlaugen getrennt und mit wenig Eisessig gewaschen wurden.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol zeigte der Körper den constanten Schmelzpunkt 95° C.

Die Analysen, welche mit der über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz vorgenommen wurden, ließen dieselbe als ein Dibromtetramethylphloroglucin erkennen.

I. 0.2221 g Substanz gaben 0.2866 g Kohlensäure und 0.0677 g Wasser.

II. 0.3116 g Substanz gaben 0.3458 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6O_3(CH_3)_4Br_2$
	I	II	
C	35.15	—	35.29
H	3.38	—	3.52
Br	—	47.20	47.05

Es ist also als sicher festgestellt zu betrachten, dass wir in der That in Bezug auf das Verhalten gegen Brom in essigsaurer Lösung im Tetramethylphloroglucinmonomethyläther das erste Analogon des Trimethylphloroglucinmonomethyläthers anzusehen haben, insoferne, als in beiden Fällen bei dieser Reaction schon in der Kälte eine Entmethoxylierung stattfindet. Die theoretischen Deductionen aus diesen beiden Analogiefällen liegen wohl sehr klar; trotzdem möchten wir es vorläufig noch vermeiden, eine vollkommen analoge Constitution beider Verbindungen anzunehmen, bevor nicht durch weiter ausgedehnte Versuche, sowohl auf Seite der Äther, welche sich glatt, ohne Nebenreaction bromieren lassen, als auch auf Seite der nur unter Entmethoxylierung zu bromierenden Körper mehr Beobachtungsmaterial vorliegt.

Bei Gelegenheit des Studiums des Dibromtetramethylphloroglucins war es von Interesse, zu untersuchen, ob diese Verbindung sich gegen Essigsäureanhydrid genau so verhalten

würde, wie das seinerzeit von Herzig und Zeisel¹ beschriebene Dibromtetraäthylderivat des Phloroglucins.

Letztere Verbindung liefert bekanntlich beim Acetylieren ein Acetylmonobromtetraäthylphloroglucin und die Beobachtung der Abspaltung des Broms bei der Acetylierung stand bei diesem Körper vereinzelt da, bis Rohm² eine ähnliche Reaction beim Tribromtrimethylphloroglucin constatieren konnte. Er erhielt bei der Behandlung dieses Körpers mit Essigsäureanhydrid glatt und in quantitativer Ausbeute, unter Abspaltung aller vorhandener Bromatome — Triacetyltrimethylphloroglucin. Tatsächlich konnten wir das analoge Verhalten des Dibromtetramethylphloroglucins constatieren, indem bei der Acetylierung ein Monoacetylmonobromtetramethylphloroglucin entstand.

Acetylierung des Dibromtetramethylphloroglucins.

5 g des Bromproductes wurden in der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid gelöst und sodann 4 Stunden auf einem Drahtnetze im Kochen erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde nun in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein lichtbraunes Öl abschied, das nach der Zersetzung des überschüssigen Anhydrids krystallinisch erstarrte. Die von der Mutterlauge durch Absaugen befreiten Krystalle konnten durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bald rein erhalten werden und bildeten dann ein Haufwerk kleiner, flacher, schön glänzender Nadeln von dem Schmelzpunkte 135° C.

In dem wässerigen Filtrate des Acetylproductes konnte nach Ansäuern mit Salpetersäure deutlich das durch die Acetylierung abgeschiedene Brom durch Füllen mit Silbernitrat nachgewiesen werden.

Aus den bei der Analyse erhaltenen Werten ist ersichtlich, dass nur ein Brom durch den Acetylrest ersetzt wurde.

I. 0.2153 g Substanz gaben 0.3781 g Kohlensäure und 0.0978 g Wasser.

II. 0.3167 g Substanz gaben 0.1940 g Bromsilber.

¹ Monatshefte, X, 744.

² Monatshefte, XXI, 498.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6O_2(CH_3)_4Br(OCOCH_3)$
	I	II	
C	47·89	—	47·52
H	5·04	—	4·95
Br	—	26·06	26·40

Nach diesen vorbereitenden Schritten gingen wir zur Untersuchung des Öles über. Leider konnten wir die Natur desselben nicht vollkommen aufklären. Für die Darstellung desselben haben wir den Monomethyläther des Methylphloroglucins verwendet.

Dabei ist zu erwähnen, dass bei einer kleinen Modification des Reisch'schen Verfahrens wir ein wesentlich anderes Resultat erhielten, welches darin bestand, dass verhältnismäßig wenig kaliunlösliches Product constatirt werden konnte, dass hingegen als kalilösliches Derivat das bekannte Tetramethylphloroglucin auftrat.

Die Erklärung des Entstehens von Tetramethylphloroglucin aus dem Monomethyläther des Methylphloroglucins verursacht theoretisch einige Schwierigkeiten und es muss infolge dessen diese Reaction wohl noch genauer studirt werden. Die Thatsache als solche scheint uns aber genügend gesichert, um sie hier vorläufig zu erwähnen.

Hält man die von Reisch angegebenen Verhältnisse ganz genau ein, so resultirt als kaliunlösliches Product in der That das von Reisch erhaltene Gemenge von Tetramethylphloroglucinmonomethyläther und dem eben zu untersuchenden Öl, während als kalilösliche Verbindung nur eine sehr geringe Menge von unverändertem Äther nachgewiesen werden konnte.

Die Abscheidung des krystallisierten Tetramethylphloroglucinmonomethyläthers aus dem Öle ist entgegen unseren Erwartungen eine ziemlich quantitative.

Dies kann man aus dem Umstande erschließen, dass beim Bromieren des Öles fast gar kein Dibromtetramethylphloro-

glucin erhalten werden konnte, hingegen schien es uns, als ob sich bisweilen aus dem Öle nadelförmige Krystalle vom Habitus des Hexamethylphloroglucins ausscheiden würden. Der exacte Nachweis dieser Verbindung in dem Gemische konnte aus leicht erklärlichen Gründen nicht erbracht werden.

Beim Bromieren dieses Gemisches wurden überhaupt nur außerordentlich geringe Mengen eines sehr schön krystallisierenden Körpers erhalten, welcher aber, wie es scheint, außerordentlich leicht zersetzlich ist, so dass wir die aus der Analyse sich ergebende Zusammensetzung dieser Verbindung nur mit aller, in diesem Falle nothwendigen Reserve angeben können.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde folgendermaßen verfahren:

Das Öl wurde mit Eisessig verdünnt und die berechnete Menge Brom (6 Atome) ebenfalls mit Eisessig verdünnt, langsam zufließen gelassen. Nach mehrtägigem Stehen im Vacuum über Kalk schied sich ein Krystallkuchen ab, der mit einer ziemlichen Menge eines dunklen Öles durchsetzt war. Die durch Absaugen von dem Öle getrennten Krystalle wurden zuerst mit sehr verdünnter Essigsäure, hierauf mit Ligroin gewaschen und konnten erst nach öfterem Umkrystallisieren aus siedendem Benzol in reinerem, wenn auch nicht ganz farblosem Zustande erhalten werden.

Das Product, welches schließlich den constanten Schmelzpunkt 129 bis 131° C. zeigte, ist sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Chloroform, wird etwas schwieriger von heißem Wasser, Ligroin und Benzol aufgenommen, ist fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin und besitzt ein sehr großes Krystallisationsvermögen.

Herr Hofrath v. Lang war so liebenswürdig, die aus Benzol erhaltenen, gut ausgebildeten Krystalle einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen und beurtheilt dieselben folgendermaßen:

»Die kleinen, gelblichen, vollkommen durchsichtigen Krystalle gehören in das monoklinische System und sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Endfläche 001. Außerdem wurden noch die Formen 100, 102, 111 und $\bar{1}11$ beobachtet.

Die Elemente sind:

$$a:b:c = 1.373:1:1.116,$$

$$ac = 85^{\circ} 10'.$$

Die erste Mittellinie steht nahezu senkrecht auf der Fläche 001, und zwar sind die Axenebenen für rothes und blaues Licht gekreuzt.

Diese Kreuzung zeigten später erhaltene größere Krystalle nicht, dieselben waren aber auch nicht so vollkommen durchsichtig wie die ersten. Sie waren auch verschieden ausgebildet, indem bei ihnen einzelne Pyramidenflächen mehr hervortraten.

Die Analysen, welche mit der über Öl und Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz vorgenommen wurden, ergaben Zahlen, welche mit den für ein Monobromtrimethylphloroglucin berechneten noch am besten übereinstimmen.

- I. 0.2003 g Substanz gaben 0.3212 g Kohlensäure und 0.0864 g Wasser.
 II. 0.2833 g Substanz gaben 0.2255 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2O_3Br(CH_3)_3$
	I	II	
C	43.73	—	43.72
H	4.79	—	4.45
Br	—	33.85	32.40

Herr Hofrath v. Lang möge an dieser Stelle den besten Dank für seine Liebenswürdigkeit entgegennehmen.

Studien über die Alkyläther der Phloroglucine.

III. Abhandlung:

Zur Kenntnis der Äther des Dimethylphloroglucins

von

J. Herzig und M. Hauser.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1900.)

Durch die vorstehende Arbeit ist das von Reisch constatierte abnorme Verhalten des Dimethyläthers des Monomethylphloroglucins bei der weiteren Alkylierung vollkommen aufgeklärt, indem die Analogie zwischen diesem und dem Diäther des Phloroglucins hergestellt wurde. Eine weitere Verschiedenheit lag noch in dem Verhalten der Homologen des Phloroglucins bei der Ätherifizierung überhaupt. Während Phloroglucin und Monomethylphloroglucin beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure Mono- und Diäther liefern, war es bisher nicht gelungen, bei den höheren Homologen einen Diäther zu erlangen. Diese Lücke konnten wir dadurch ausfüllen, dass wir nachgewiesen haben, dass bei energischer Einwirkung von Äthylalkohol und Salzsäure auf das Dimethylphloroglucin der Diäthyläther erhalten werden kann. Der Diäther zeigt dann wieder das Verhalten der bis jetzt bekannt gewordenen analogen Verbindungen, indem er sich mit Kali und Jodalkyl glatt in den Triäther umwandeln lässt. Von dieser Thatsache ausgehend, haben wir eine energische Alkylierung des Trimethylphloroglucins versucht, ohne aber ein anderes Resultat als die

bisherigen Autoren zu erzielen. Wir konnten im Gegentheile nachweisen, dass trotz energischer Behandlung neben dem Monoäther noch immer freies Phloroglucin vorhanden war.

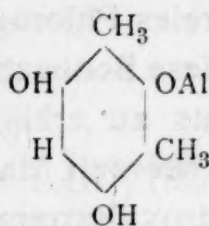
Versucht man nun, diese Beobachtungen von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus zu erklären, so muss vorerst mit der Thatsache gerechnet werden, dass ein principieller Unterschied zwischen den Hydroxylgruppen des Phloroglucins beim Alkylieren mittels Alkohol und Säure nicht mehr angenommen werden kann, seitdem Herzig und Kaserer¹ mit Methylalkohol und Salzsäure den Phloroglucintrimethyläther direct aus Phloroglucin erhalten haben. Wohl aber kann man die Abnahme der Alkylierbarkeit mit der zunehmenden Zahl der bereits alkylierten Hydroxylgruppen deutlich nachweisen. Allerdings ist dieser Einfluss hauptsächlich erst bei der Bildung der Triäther wahrnehmbar, da sich gewöhnlich Diäther und nur unter ganz bestimmten Bedingungen Monoäther bilden, und es sei hier in dieser Beziehung auf die nachfolgende Abhandlung hingewiesen.

Bei den Homologen des Phloroglucins käme außerdem noch die Behinderung durch die in der Orthostellung befindliche Methylgruppe in Betracht. Auch hier lässt sich mit der ansteigenden Zahl der Gruppen eine deutlich wahrnehmbare Abnahme der Alkylierbarkeit beobachten. Das Monomethylphloroglucin liefert noch relativ leicht den Diäther, das Dimethylderivat nur noch sehr schwierig, und beim Trimethylphloroglucin konnte bisher nicht nur kein Diäther erhalten werden, sondern es war auch immer etwas freies, nicht ätherificiertes Product vorhanden. Die sterische Hinderung durch die Methylgruppe scheint aber in ihrer Wirkung von dem Einflusse der bereits alkylierten Hydroxylgruppen übertroffen zu werden. Dafür spricht die relativ leichte Bildung des Monoäthers beim Trimethylphloroglucin, obwohl hier jede Hydroxylgruppe durch je zwei orthoständige Methylgruppen sterisch behindert ist.

Aus der räumlichen Betrachtungsweise folgt für die verschiedenen Äther der homologen Phloroglucine eine ganz

¹ Monatshefte für Chemie, XXI.

bestimmte Stellung der Alkylgruppen, insoferne als einzelne Configurationen, wie z. B.



ausgeschlossen sind.

Es sei hier nur erwähnt, dass in den Fällen, wo der Stellungsnachweis bisher gelungen ist, sich eine vollkommene Übereinstimmung mit dem oben Dargelegten ergab.

Ätherifizierung von Dimethylphloroglucin.

Das Dimethylphloroglucin erscheint befähigt, einen Diäthyläther zu liefern, wenn auch hiezu eine sehr andauernde und kräftige Einwirkung von Alkohol und Salzsäure nöthig ist. Dabei wird ein Gemisch von Mono- und Diäther erhalten, deren Trennung in vollkommener Weise gelang. Die beiden Körper waren bisher unbekannt. Es soll daher die Art und Weise ihrer Darstellung, ihre Eigenschaften und theilweise auch ihr Verhalten näher besprochen werden.

Das Dimethylphloroglucin wurde in absolutem Alkohol mit Salzsäure behandelt, und zwar wurde dreimal mit Gas in der Kälte gesättigt, dann längere Zeit (12 Stunden) stehen gelassen und später unter Einleiten von Salzsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Endlich wurde der Alkohol im Vacuum abdestilliert und der Rückstand nach der bei Ätherifizierungen üblichen Methode aufgearbeitet. Es wurde in Äther aufgenommen und bis zur neutralen Reaction mit Sodalösung gewaschen. Dann wurde der Äther abdestilliert und der Destillationsrückstand einer fractionierten Krystallisation unterworfen, wodurch die Trennung der beiden vorhandenen Äther so ziemlich gelang. Da dieser Weg umständlich und mühevoll war, wurde die Trennung der beiden Körper durch Wasserdampfdestillation versucht, weil zu erwarten stand, der Diäthyläther des Dimethylphloroglucins werde sich so verhalten, wie der einzige bisher bekannte Diäthyläther der Phloroglucine, der Phloroglucindiäthyläther. In der That zeigte sich

der Diäther mit Wasserdämpfen flüchtig und konnte so vom Monoäther leicht und vollständig getrennt werden. Die Ausbeuten, welche bei der Operation erzielt wurden, können als ganz gute bezeichnet werden. In einem Falle wurden aus 18 g Dimethylphloroglucin 17.4 g Rohproduct und daraus 4 g analysenreinen Diäthers und 7.4 g reinen Monoäthers erhalten.

Wenn man das Rohproduct mit Wasserdämpfen destilliert, geht der Diäther über und scheidet sich im Wasser, in dem er nur wenig löslich ist, in rein weißen, blätterigen Krystallen aus. Der Monoäther bleibt im Destillationskolben theils in Wasser gelöst, theils als Öl ausgeschieden zurück und wird der Flüssigkeit mit Äther entzogen. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers wurde im Vacuum destilliert und zeigte einen Siedepunkt von 230° bei 30 mm, von 193° bei 18 mm und 185° bei 13 mm Druck. Das Destillat wurde aus Chloroform krystallisiert und der Äther in Form eines fast weißen Krystallpulvers vom Schmelzpunkte 134° (uncorr.) erhalten. Der Körper, welcher als Analogon des bekannten Monomethyläthers weiter nur wenig Interesse hat, wurde in vacuumtrockenem Zustande durch Äthoxylbestimmungen charakterisiert.

- I. 0.1887 g Substanz gaben nach Zeisel 0.2372 g Jodsilber.
 II. 0.2121 g Substanz gaben nach Zeisel 0.2714 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
OC ₂ H ₅	24.06	24.47	24.73

Der Diäthyläther des Dimethylphloroglucins, welcher nach der Wasserdampfdestillation, so weit er ungelöst war, vom Wasser abfiltriert wurde, war analysenrein. Um Schmelzpunktconstanz zu constatieren, wurde aus 40- bis 50%-Alkohol umkrystallisiert. Dabei wurde der Körper in Form farbloser, 2 bis 5 cm langer Nadeln erhalten. Überhaupt ist der vorliegende Diäthyläther durch eminente Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Er konnte aus Äther in großen, durchsichtigen, sechseckigen Platten und auch in abgestumpften Pyramiden von ziemlichen Dimensionen erhalten werden.

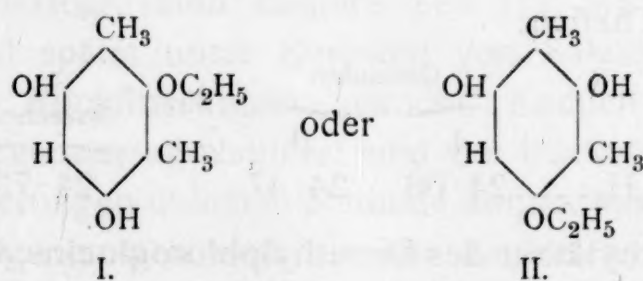
In allen Modificationen zeigt der Körper bei 100° (uncorr.) einen scharfen Schmelzpunkt. Zur Charakterisierung wurden, nachdem im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrocknet worden war, Verbrennungen und Äthoxylbestimmungen vorgenommen, welche mit der erwarteten Formel $C_6 \cdot OH \cdot (OC_2H_5)_2(CH_3)_2H$ genügend übereinstimmen.

- I. 0·2005 g Substanz gaben 0·5011 g Kohlensäure und 0·1573 g Wasser.
 II. 0·1993 g Substanz gaben 0·4987 g Kohlensäure und 0·1510 g Wasser.
 III. 0·1692 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3733 g Jodsilber.
 IV. 0·2054 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4535 g Jodsilber.

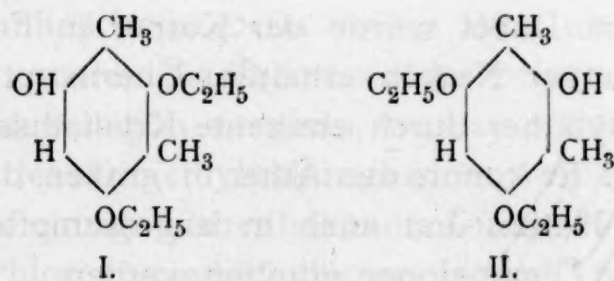
In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
C	68·16	68·24	—	—	68·57
H	8·73	8·48	—	—	8·57
OC_2H_5	—	—	42·26	42·16	42·85

Der Diäthyläther wurde zum näheren Studium seiner Eigenschaften einigen Reactionen unterworfen. Doch gelang es nur theilweise, die Constitution des Körpers aufzuklären. Sowohl beim Di-, als auch beim Monoäthyläther des Dimethylphloroglucins sind zwei Isomere denkbar. Der Monoäthyläther könnte die Configuration



besitzen, während beim Diäther nachstehende Stellungen denkbar erscheinen:



Mit Rücksicht auf das früher Gesagte sind die Formeln I in beiden Fällen sehr unwahrscheinlich. Eine experimentelle Bestätigung der Formeln II soll versucht werden.¹

Beim Dimethylphloroglucindiäthyläther wurde zunächst die Darstellung eines Oxims versucht, um zu sehen, ob die Nichtätherifizierbarkeit der dritten Hydroxylgruppe sich hier durch den Nachweis der Ketonatur erklären ließe. Doch konnte ein Oxim in alkalischer Lösung nicht erhalten werden. Der zur Reaction verwendete Äther wurde quantitativ unverändert zurückgewonnen.

Andererseits gelang es durch Alkylierung mit Kali und Jodalkyl, die dritte Hydroxylgruppe als solche in Form eines wahren Triäthers nachzuweisen.

Alkylierung des Dimethylphloroglucindiäthyläthers.

Der Diäther wurde mit Kali und Jodalkyl behandelt, um zu sehen, ob thatsächlich, wie Reisch für Monomethylphloroglucindiäther angibt, auch hier Pseudoäther entstehen. Wir können diese Angabe nicht bestätigen, sondern haben gefunden, dass im vorliegenden Falle, wie Will auch für den Phloroglucindiäthyläther angibt, ein wahrer Triäther sich bildet.

Auf ein Molecül Diäther sind je zwei Molecüle Kaliumhydroxyd und Jodäthyl in Anwendung gebracht worden. Es wurde bis zur neutralen Reaction gekocht und dann der Alkohol abdestilliert. Bei der weiteren Behandlung des Rückstandes zeigte es sich, dass nur ein alkaliunlöslicher Körper vorlag. Derselbe schießt aus Äther in prachtvollen Krystallen an, zeigt nach zweimaligem Fällern aus alkoholischer Lösung den Schmelzpunkt 59° (uncorr.) und rein weißes, fein krystallinisches Aussehen. Die Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz stimmten eindeutig auf den Triäthyläther des Dimethylphloroglucins.

I. 0.1991 g Substanz gaben 0.5141 g Kohlensäure und 0.1688 g Wasser.

II. 0.1495 g Substanz gaben nach Zeisel 0.4231 g Jodsilber.

III. 0.1513 g Substanz gaben nach Zeisel 0.4298 g Jodsilber.

¹ Den Monomethyläther des Dimethylphloroglucins betreffend ist dies thatsächlich seither geschehen. Siehe C. Bosse, Monatshefte für Chemie, XXI.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	70·42	—	—	70·58
H	9·42	—	—	9·24
OC ₂ H ₅ ...	—	54·20	54·39	56·72

Die schlechten Äthoxylzahlen sind nicht auffallend. Es ist schon lange bekannt, dass die Zeisel'sche Methode bei hochäthoxylierten Körpern der Phloroglucinreihe keine sehr scharfen Zahlen gibt, ohne dass aber der Grund dieser Erscheinung aufgeklärt wäre. Deswegen sah sich auch seinerzeit J. Pollak,¹ als er den Diäthyläther des Phloroglucins darstellte, genöthigt, sich mit einem Minus von 2% an Äthoxyl zufrieden zu geben. Warum bei dem Diäther so auffallend gute Resultate erzielt wurden, konnte natürlich auch nicht festgestellt werden. Trotzdem aber der beim Triäthyläther gefundene Äthoxylgehalt mit dem theoretischen um 2·5% differiert, ist die Analyse bei dem in unserem Falle statthabenden großen Unterschiede zwischen Di- und Triäther als Gruppenbestimmung ganz eindeutig. Wir können also dem vorliegenden Körper ohne alle Bedenken die Constitution eines wahren Triäthers des Dimethylphloroglucins zuschreiben.

Ob die im vorstehenden geschilderte Ätherificierbarkeit des Dimethylphloroglucins durch Äthylalkohol auch gegen Methylalkohol dieselbe ist und ob man die entsprechende Reihe der Methylkörper wird erhalten können, muss unentschieden bleiben. Doch wie immer die diesbezüglichen Untersuchungen ausfallen werden, an den experimentell gefundenen Thatsachen und den daran geknüpften theoretischen Erörterungen können sie nichts ändern.

Ätherificierung des Trimethylphloroglucins.

Dadurch, dass sich ein echter Diäther des Dimethylphloroglucins darstellbar zeigte, mussten auch die Angaben über

¹ Monatshefte für Chemie, XVIII, 745.

die Ätherifizierbarkeit des Trimethylphloroglucins unsicher erscheinen und daher einer Controle unterzogen werden.

Das Trimethylphloroglucin wurde also mit Alkohol und Salzsäure so behandelt, wie beim Dimethylphloroglucin beschrieben wurde. Das Reactionsproduct wurde nach der üblichen Methode aufgearbeitet und dann wiederholt einer fractionierten Krystallisation unterworfen, ohne dass es gelang, zwei Körper zu isolieren. Erst als alle aus der verdünnt alkoholischen Lösung erhaltenen Krystallfractionen vereinigt zur weiteren Reinigung in Chloroform gelöst werden sollten, gelang die Abscheidung einer geringen Menge eines zweiten Körpers, welcher jedoch nicht der gesuchte Diäther, sondern unverändertes Trimethylphloroglucin war. Es war nämlich nicht die gesammte Substanzmenge in Chloroform löslich; vielmehr hinterblieb trotz anhaltenden Kochens ein Product, welches sich bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure äthoxylfrei erwies und durch den Schmelzpunkt als Trimethylphloroglucin erkannt wurde.

Der Monoäthyläther des Trimethylphloroglucins wurde aus Chloroform als weißes krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkte 130° (uncorr.) erhalten. Die Zusammensetzung wurde durch folgende Analysen ermittelt.

- I. 0.2053 g Substanz gaben 0.5051 g Kohlensäure und 0.1556 g Wasser.
 II. 0.2135 g Substanz gaben 0.2489 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	67.10	—	67.35
H	8.42	—	8.17
OC ₂ H ₅	—	22.32	22.96

Bromierung des Trimethylphloroglucinmonoäthyläthers.

Da Rohm¹ vor ganz kurzer Zeit gefunden hat, dass der einzige bis dahin bekannte Äther des Trimethylphloroglucins,

¹ Monatshefte für Chemie, XXI, 498.

der Monomethyläther, gegen Brom schon in der Kälte unter Abspaltung von Methoxyl reagiert, schien es von Interesse, das Verhalten des Monoäthyläthers nach dieser Richtung zu prüfen. In der That spaltet auch dieser Äthoxyl ab und gibt ein Bromproduct, welches mit Jodwasserstoffsäure kein Jodalkyl bildet. Der Körper wurde nach dem Aussehen seiner Krystalle aus essigsaurer und absolutalkoholischer Lösung, sowie am Schmelzpunkte, der constant bei 88° lag, als das von Böhm und Rohm dargestellte Bromproduct des Trimethylphloroglucins erkannt.

Dargestellt und gereinigt wurde das Product so, wie es Rohm beim Monomethyläther beschrieben hat. Die Frage nach dem Mechanismus der Reaction muss vorläufig auch hier offen bleiben.

Studien über die Alkyläther der Phloroglucine.

IV. Abhandlung:

Über den Trimethyläther des Phloroglucins

von

J. Herzig und H. Kaserer.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1900.)

Die echten Äther des Phloroglucins sind bis jetzt wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen verschiedener Autoren gewesen. Dabei waren immer bei der Behandlung von Phloroglucin mit den Alkoholen und Salzsäure höchstens nur die entsprechenden Diäther erhalten worden, und es schien daher ein principieller Unterschied in der Reactionsfähigkeit der dritten Hydroxylgruppe gegen die beiden anderen vorzuliegen.

Dieser Unterschied zeigt sich auch nach einer Beobachtung des Herrn Dr. Wenzel¹ ganz deutlich bei der Neutralisation. Arbeitet man mit concentrirter Natron- oder Kalilauge (vier- bis fünfmal normal) und Phenolphthalein als Indicator, so kann man eine Neutralisation ganz gut bei einem Verbrauche von zwei Äquivalenten Lauge beobachten. Ist das Alkali verdünnter, dann geht der Neutralisationspunkt zurück und nähert sich dem Verbrauche eines Molecüls Kali- oder Natronlauge.

Auch die Neutralisationswärmen, die man beim Dinatrium-, respective Trinatriumphloroglucin beobachten konnte, und die

¹ Privatmittheilung.

von Berthelot und Werner¹ zuerst bestimmt wurden, stehen mit den oben erwähnten Thatsachen in vollkommener Übereinstimmung.

Wenn nun aber auch eine Abschwächung der freien Hydroxylgruppe mit der zunehmenden Zahl der alkylierten Reste sichergestellt war, so wäre damit wohl nur die relativ schwierige Alkylierbarkeit der dritten Hydroxylgruppe zu erklären. Das bisher in der Literatur constatierte, absolut verschiedene Verhalten bedürfte also jedenfalls noch einer besseren Begründung.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass der Grund hiefür möglicherweise in der leichten Verseifbarkeit der dritten Alkoxygruppe zu suchen wäre, wurde der Phloroglucintrimethyläther mit Methylalkohol und Salzsäure energisch behandelt. Dabei hat es sich gezeigt, dass der Äther bei dieser Einwirkung sich nicht veränderte und hauptsächlich, dass sich gar kein alkali-lösliches Product gebildet hat.

Weitere Versuche haben nun aber erwiesen, dass der fragliche principielle Unterschied gar nicht besteht, dass man vielmehr unter Umständen aus Phloroglucin bei der Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure den Trimethyläther direct erhalten kann.

40 g reines, anhaltend bei 100° getrocknetes Phloroglucin wurden in 300 g Methylalkohol gelöst und in die Lösung getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit wurde sodann im Wasserbade solange zum Sieden erwärmt, bis der größte Theil der Salzsäure entwichen war, worauf die weitere Erwärmung eingestellt und in die noch heiße Flüssigkeit neuerlich Salzsäuregas eingeleitet wurde. Die Abkühlung gieng, da das Wasserbad nicht entfernt wurde, sehr langsam vor sich. Nach neuerlicher völliger Sättigung wurden Methylalkohol und Salzsäure auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rest des Alkohols, der Salzsäure und das bei der Reaction gebildete Wasser wurden im luftverdünnten

¹ Compt. rend., 100, 586.

Raume abdestilliert. Dabei zeigten sich in der Vorlage Spuren eines festen, weißen, in Wasser unlöslichen Körpers. Um mehr von diesem Körper zu gewinnen, wurde der Rückstand der Destillation im Wasserdampfströme unterworfen, wobei in kurzer Zeit eine kleine Menge eines in Wasser unlöslichen, festen, weißen Körpers übergieng. Der Körper zeigte den Schmelzpunkt 49 bis 51° (im geschlossenen Röhrchen) und war in Alkalien unlöslich. Nach dem Ausäthern aus alkoholischer Kalilauge und dem Verdunsten des Äthers wurde der Schmelzpunkt 50 bis 52° gefunden.

Schmelzpunkt, Alkaliunlöslichkeit und Krystallform legten die Vermuthung nahe, dass der vorliegende Körper der Trimethyläther des Phloroglucins sei, welche Vermuthung durch eine Methoxylbestimmung bestätigt wurde.

0.1619 g Substanz lieferten nach Zeisel 0.6823 g Jodsilber, entsprechend 55.59% OCH_3 .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$ 55.35%.

Wegen des unerwarteten Resultates wurde der Versuch mit 17 g ganz reinem Phloroglucin wiederholt; das Ergebnis war ungeändert. Im ganzen lieferten 40 g Phloroglucin 1.1 g reinen umkrystallisierten Trimethyläther.

Aber auch bei sehr gelindem Erwärmen der Lösung nach der Sättigung mit Salzsäure bildet sich Trimethyläther in Spuren. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man nach dem Abdestillieren der Salzsäure, des Methylalkohols und des Wassers im Vacuum das Destillat mit viel Wasser verdünnt. Nach Stunden zeigt sich eine von feinen weißen Flöckchen hervorgerufene Trübung. Des öfteren haben wir auch schon früher nach dem Abdestillieren im Kühlrohre einen weißen krystallinischen Beschlag gefunden, ohne dass wir damals eine befriedigende Erklärung für diese Erscheinung finden konnten. Die Menge des gebildeten Trimethyläthers hängt ganz wesentlich von dem Grade der Erwärmung der Lösung ab, und sie konnte bisher umso leichter übersehen werden, als der Trimethyläther ein sogar mit Ätherdämpfen flüchtiger Körper ist.

Bei den nach der vorbeschriebenen Methode ausgeführten Esterifikationen war die Ausbeute an Mono- und besonders

Dimethyläther eine sehr schlechte; diese Methode ist daher zu Zwecken der Darstellung der Phloroglucinäther keineswegs zu empfehlen. Erwähnt sei noch, dass im Gegensatze zum Diäthyläther der Dimethyläther bei 100° mit Wasserdampf nicht flüchtig ist.

Ob bei der Behandlung von Phloroglucin mit Salzsäure in äthylalkoholischer Lösung ebenfalls neben Mono- und Di- auch Spuren von Triäthyläther entstehen, hatten wir zu studieren keine Gelegenheit; es ist dies jedoch sehr wahrscheinlich.

Zur Constitution der Chinaalkaloide.

(VI. Mittheilung.)

Die Überführung der Cincholoiponsäure in eine stickstofffreie Säure

von

Zd. H. Skraup,

w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

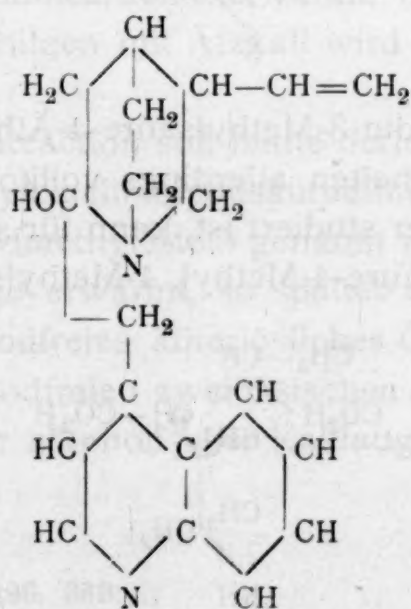
(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1900.)

Die Untersuchung der Constitution der Chinaalkaloide, die in einem längeren Zeitraume vorzüglich von Königs und mir vorgenommen worden ist, hat zu einem gewissen Abschlusse geführt, und Königs hat vor einiger Zeit für das Cinchonin und einige seiner Abbauproducte Formulierungen veröffentlicht, welche nach dem gegenwärtigen Stande die wahrscheinlichsten sind.

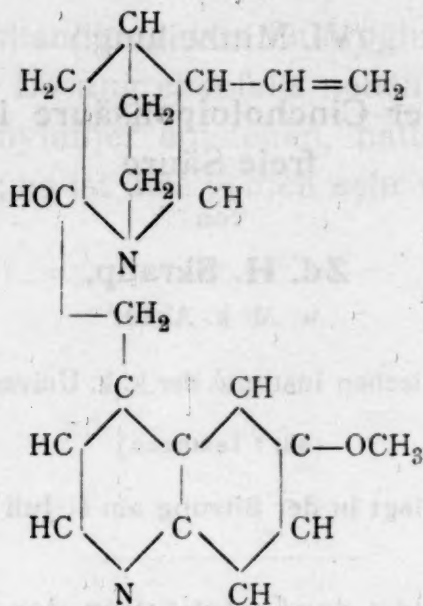
Die dem Cinchonin zukommende Formel ist nach Königs

(Cinchonin)

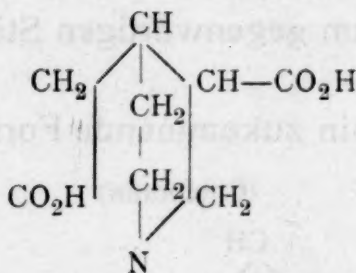


Berücksichtigt man die Beziehungen, welche nach meinen Untersuchungen zwischen Cinchonin und Chinin bestehen, so gelangt man für letzteres zu der Formel:

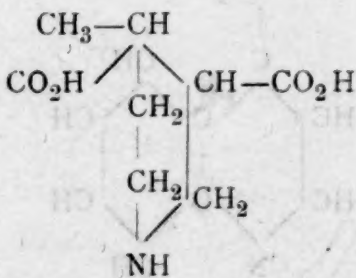
(Chinin)



Bei den von Königs angestellten Beobachtungen wird vorausgesetzt, dass der bei der Oxydation des Cinchonins entstehenden Cincholoiponsäure die Constitutionsformel



d. i. die der Piperidin-3-Methylsäure-4-Äthylsäure zukomme, was mit ihrem Verhalten allerdings vollkommen in Einklang steht. Soweit sie aber studiert ist, kann für sie die Formel einer Piperidin-3-Methylsäure-4-Methyl, 4-Methylsäure



mit ganz demselben Rechte in Betracht kommen und dann für das Cinchonin und Chinin eine demgemäß veränderte Formulierung.

Es ist zwar unbestreitbar, dass die von Königs vorzüglich berücksichtigte Formel für den Übergang von Cinchonin in Apocinchen, dessen Constitution Königs festgestellt hat, eine einfachere Erklärung zulässt, als die andere Formel; es kann aber deshalb dieser Übergang doch noch nicht als abschließender Beweis für die Constitution des Cinchonins und Chinins genügen. Denn der Übergang von Cinchonin, beziehlich des aus diesem entstehenden Cinchens in Apocinchen erfolgt unter Umständen, die in mehr als einer Hinsicht auffällig sind und ist ohne tiefergreifende Umlagerungen überhaupt nicht erklärlich.

Im Gegentheile, ist die Constitution der Säure genau festgestellt, so wird auch der Mechanismus der Umwandlung von Cinchen in Apocinchen auf festere Grundlagen gebracht, dessen Constitution durch die classischen Untersuchungen von Königs außer Zweifel ist.

Demzufolge scheint es unerlässlich, die Untersuchung der Cincholoiponsäure so weit zu führen, dass die erwähnte Unsicherheit verschwindet.

Dieses ist nun durch weiteres Studium des Methyljodid-methylcincholoiponsäureesters gelungen, den ich schon vor längerer Zeit beschrieben habe.¹

Wie damals mitgetheilt worden, ist dieser ein quaternäres Jodid, das, mit Kaliumcarbonat erwärmt, in ein isomeres Jodid übergeht. Beim Erhitzen mit Ätzkali wird es jedoch tiefer verändert.

Über letztere Reaction soll heute berichtet werden.

Wird Jodmethylcincholoiponsäuredimethylester, der in der Folge kurzweg »Jodmethylester« genannt werden soll, mit concentrirter Kalilauge erwärmt, so spaltet er Jodwasserstoff ab und geht in ein jodfreies ätherlösliches Öl über, welches der Diäthylester einer jodfreien zweibasischen Säure ist und einmal gebildet selbst von alkoholischer Kalilauge nur sehr langsam verseift wird.

¹ Monatshefte, 1896, 389.

Gleichzeitig entsteht unter Verseifung die freie Säure selbst. Wird die Zerlegung jedoch mit verdünnter Kalilauge vorgenommen, dann kann das Auftreten von Öl vollständig vermieden werden, der Jodmethylester geht vollkommen in Lösung, welche dann ausschließlich die stickstoffhaltige jodfreie Säure enthält.

Die Reaction verläuft äußerlich ganz ähnlich wie die Zerlegung ähnlicher Verbindungen mit Ätzkali, z. B. des Jodmethyلاتes des Tropinsäureesters, die unter Austritt von Jodwasserstoff entstehenden Verbindungen sind aber ganz anders constituiert. Während z. B. Willstädter aus dem Tropinsäureesterjodmethyлат unter Sprengung des Ringes eine ungesättigte Säure mit offener Kette, die Methyltropinsäure erhielt, welche bei weiterer und energischerer Einwirkung von Ätzkali unter Abspaltung von Dimethylamin und Ameisensäure eine gesättigte Dicarbonsäure, die Adipinsäure liefert, ist bei dem »Jodmethylester« der Cincholoiponsäure der Austritt von Jodwasserstoff mit neuerlicher Ringschließung verbunden.

Dies geht aus folgenden Thatsachen hervor:

Die bei Einwirkung von Ätzkali entstehende stickstoffhaltige Säure hat keinerlei Eigenschaften einer ungesättigten Verbindung. Kochen mit Chromsäure, mit Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat verändert sie nicht, und in allen Fällen, wo der Nachweis versucht wurde, konnte sie fast quantitativ wieder zurückgewonnen werden. Sie addiert allerdings Brom, das Additionsproduct ist aber äußerst unbeständig, geht leicht in die ursprüngliche Säure über und ist nach all seinen sonstigen Eigenschaften als durch Bindung von Brom am Stickstoff entstandenes Perbromid aufzufassen.

Da die Säure ihrer Zusammensetzung nach aber eine gesättigte Verbindung mit offener Kette nicht sein kann, muss sie ringförmig constituiert und infolge ihrer Beständigkeit gegen Permanganat deshalb eine gesättigte cyclische Verbindung sein.

Eine solche könnte derart entstehen, dass der Piperidinring erhalten bleibt und aus der $N-(CH_3)_2$ -Gruppe ein Methyl in den Kern an die Stelle des mit Jod als Jodwasserstoff ausgetretenen Wasserstoffatoms tritt. Diese Möglichkeit wird aber dadurch ausgeschlossen, dass in der neuen Säure die zwei

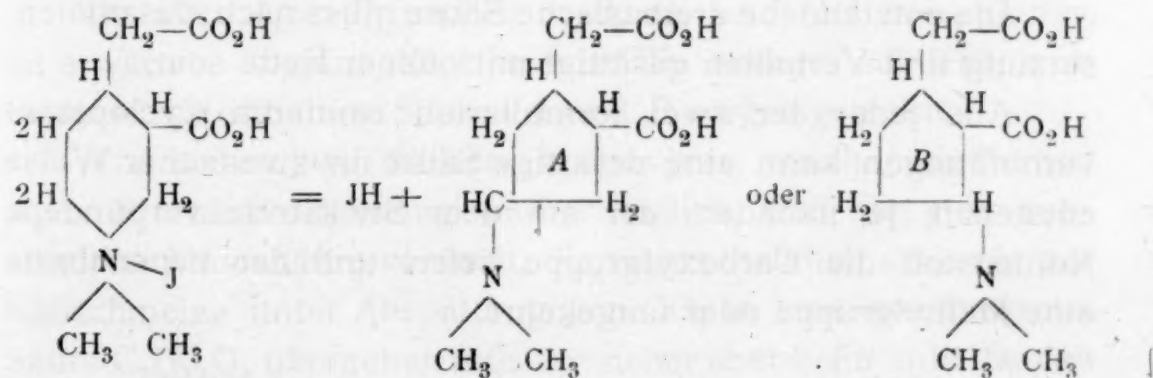
Methylgruppen nachweislich mit dem Stickstoffe nach wie zuvor verbunden sind, denn die nach Herzig-Meyer ausgeführte Bestimmung der mit dem Stickstoffe verbundenen Alkylreste gab Zahlen, die für zwei Alkyle sehr gut stimmen.

Dass die neue Säure noch immer tertiär gebundenen Stickstoff enthält, geht überdies auch daraus hervor, dass sie, mit Jodmethyl erwärmt, wiederum 1 Mol. derselben addiert.

Nach allen Analogien ist die Bildung eines Pentanringes die allerwahrscheinlichste. Wäre ein anderer Ring, etwa ein Tetranring, entstanden, hätten sich auch Alkylseitenketten bilden müssen. Diese sind aber angesichts der großen Widerstandsfähigkeit der Säure gegen Oxydationsmittel so gut wie ausgeschlossen.

Unter diesen Voraussetzungen liegt es am nächsten, die Säure als dimethylamidiertes Derivat einer Cyclopentanverbindung aufzufassen. Wie nachstehende Formeln zeigen, kann eine solche in zweifacher Weise erfolgen, je nachdem die Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff zunächst dem Carboxyl oder weiter entfernt gelöst wird.

Methyl-Cincholoiponsäure-
Methyljodid



Thatsächlich entsteht auch der Ester der Säure in zwei Modificationen, die eine allerdings nur in sehr kleiner Menge.

Der Cyclopentanring erklärt auch die große Widerstandsfähigkeit der Säure gegen schmelzendes Ätzkali.

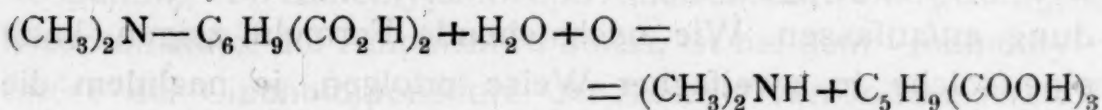
Dieses greift die Säure erst bei sehr hoher Temperatur unter Abspaltung von Dimethylamin an. Andere Amine oder Ammoniak treten hiebei nicht auf.

In theilweiser Berichtigung der früheren Angaben liegt die Temperatur, bei welcher die Reaction energisch eintritt, bei 270 bis 280°.

Bemerkenswert ist, dass Oxalsäure bei der Kalischmelze nur dann auftritt, wenn die Zersetzungstemperatur langsam erreicht wird, aber auch nicht in Spuren nachzuweisen war, wenn man möglichst rasch bis auf 270 bis 280° erhitzte.

Neben flüchtigen Säuren, unter diesen in kleiner Menge Ameisensäure, entsteht als Hauptproduct eine gut krystallisierende Säure, welche dreibasisch und nach der Formel $C_8H_{12}O_6$ zusammengesetzt ist. Die Säure wird durch Jodwasserstoffsäure auch bei 140° nicht angegriffen und ist gegen Kaliumpermanganat vollkommen beständig.

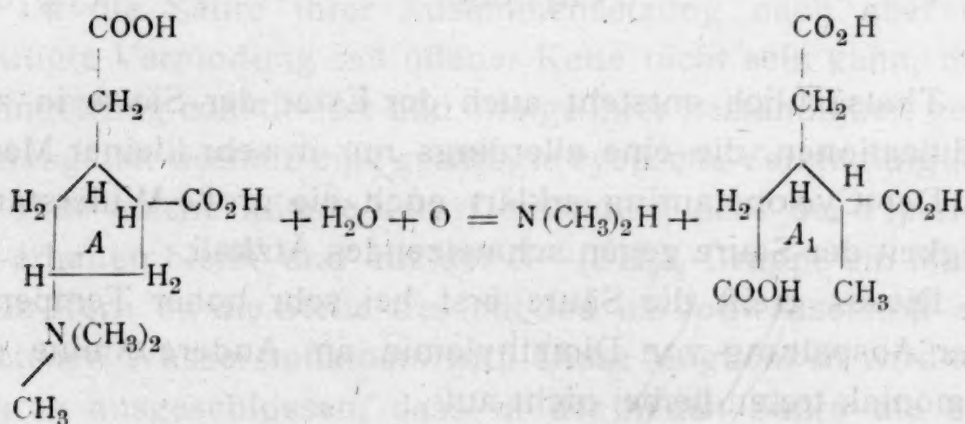
Die Bildung der Säure geht also nach der Gleichung



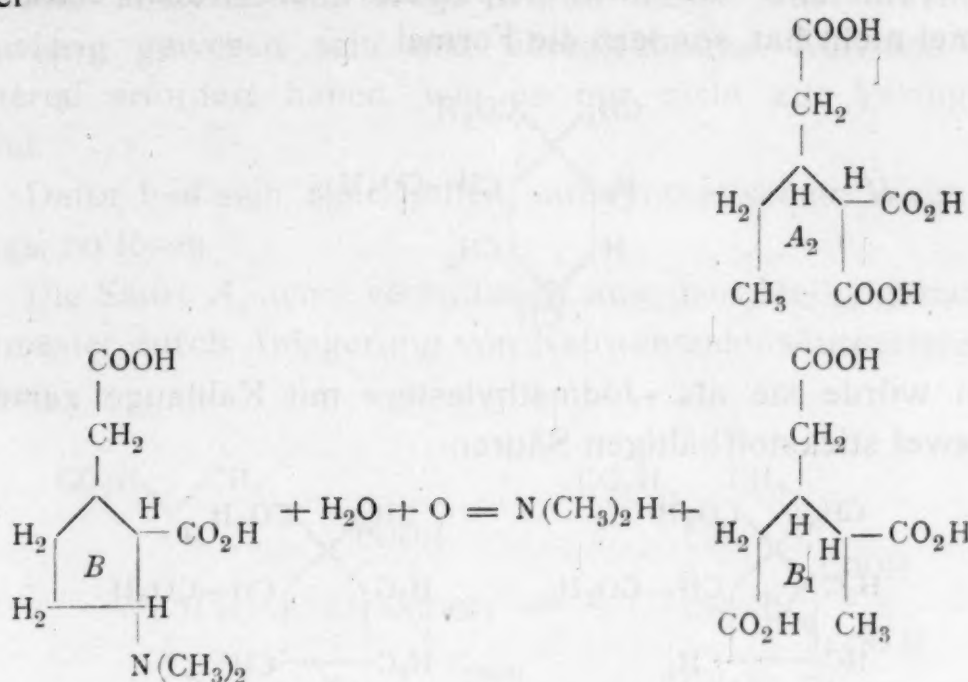
vor sich, es findet Abspaltung von Dimethylamin und Oxydation, nicht aber wie bei der Methyltropinsäure Zersplitterung der Kohlenstoffkette statt, sondern der mit der $(CH_3)_2N$ -Gruppe verbunden gewesene Kohlenstoffcomplex bleibt erhalten.

Die entstandene dreibasische Säure muss nach Zusammensetzung und Verhalten gesättigt mit offener Kette sein.

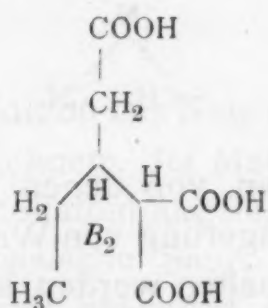
Aus jeder der zwei formulierten isomeren Cyclopetanverbindungen kann eine derartige Säure in zweifacher Weise entstehen, je nachdem der mit dem Stickstoffe verbundene Kohlenstoff die Carboxylgruppe liefert und der benachbarte eine Methylgruppe oder umgekehrt.



oder



oder

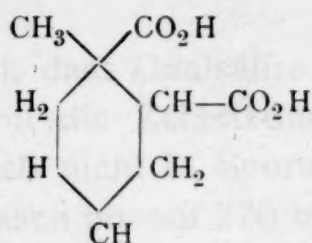


Da aber $A_1 = B_1$ und $A_2 = B_2$ ist, sind nur zwei Säuren zu erwarten, ob nun die eine oder die andere, schließlich ob beide stickstoffhaltige Säuren A und B vorgelegen sind.

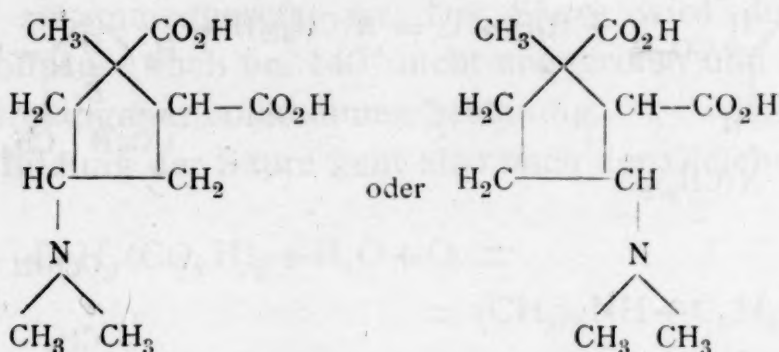
Von diesen zwei Säuren ist aber jene, welcher die Formel $A_2 = B_2$ zukommt, wenig wahrscheinlich, weil sie eine substituierte Malonsäure vorstellt, die wahrscheinlich schon in der Kalischmelze unter Abspaltung von CO_2 in eine zweibasische Säure $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ übergehen müsste, sicher aber beim anhaltenden Erhitzen, während die erhaltene Verbindung mit Jodwasserstoff mehrere Stunden auf 140° erhitzt, ganz unverändert blieb. Es kommt daher nur die Formel $A_1 = B_1$ in Betracht.

Vorausgesetzt nun, die gemachten Annahmen seien alle richtig und die Cincholoiponsäure hätte die im Anfange vorerst ins Auge gefasste Constitution, so sollte die durch die erwähnten Reactionen erhaltene stickstofffreie Säure A_1 , die Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure sein, deren Formel in A_1 dargestellt ist.

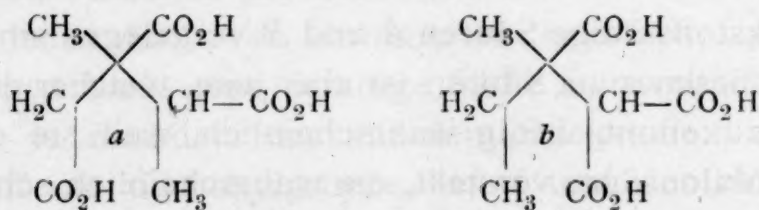
Wenn aber die Cincholoiponsäure die früher erwähnte Formel nicht hat, sondern die Formel



dann würde sie als »Jodmethylester« mit Kalilauge zersetzt die zwei stickstoffhaltigen Säuren



geben, von denen jede unter Austritt von Dimethylamin und Anlagerung von Wasser und Sauerstoff wieder in zweierlei Art gespalten werden könnte, wobei aber, ebenso wie früher auseinandergesetzt, doch wieder nur zwei stickstofffreie Säuren entstehen könnten, welche wären:



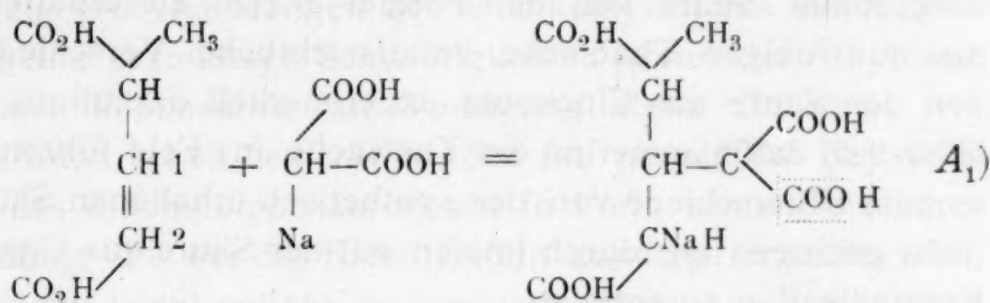
von denen *b* als substituierte Malonsäure aus den früher erwähnten Gründen wiederum außer Betracht bleiben muss, und *a* die Pentandisäure-2-Methyl-3-Methyl-3-Methylsäure ist.

Und somit lässt sich die Entscheidung, ob die Cincholoiponsäure die eine oder die andere Constitution hat und ebenso Cinchonin und Chinin, dadurch treffen, dass man feststellt, ob die aus der Cincholoiponsäure erhaltene stickstofffreie Säure die Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure oder die Pentandisäure-2-Methyl-3-Methyl-3-Methylsäure ist.

Auf analytischem Wege würde dieses außerordentlich schwierig gewesen sein und überdies einen Aufwand von Material erfordert haben, wie es mir nicht zur Verfügung stand.

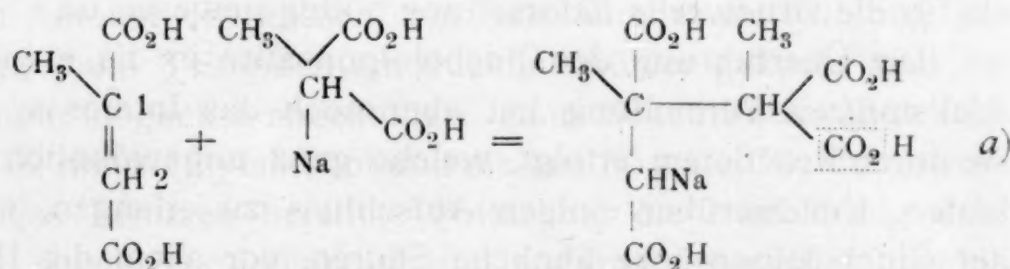
Dafür ließ sich eher hoffen, auf synthetischem Wege die Frage zu lösen.

Die Säure A_1 wird vermuthlich aus dem Methylglutaconsäureester durch Anlagerung von Natriummalonsäureester entstehen,



da nach allen bisherigen Erfahrungen bei Addition des Natriummalonsäureesters das Na an das mit 2 bezeichnete, der Malonsäurerest an das mit 1 bezeichnete Kohlenstoffatom angelagert und die durch Addition entstehende vierbasische Säure als substituierte Glutarsäure leicht Kohlendioxyd abspalten und dadurch eine Verbindung der Formel A_1 geben wird.

Eine Säure von der Formel a ist vermuthlich wieder aus Citraconsäureester und Natriummethylmalonsäureester darstellbar,



denn auch hier ist zu erwarten, dass das Natrium bei 2, der Methylmalonsäurerest bei 1 antritt und nicht verkehrt, und weiterhin wird aus der entstandenen vierbasischen Säure eines der Malonsäurecarboxyle, wie der punktierte Strich andeutet, leicht austreten müssen.

Die Synthese beider Säuren ist ohne wesentliche Schwierigkeit gelungen, sie wurden beide zunächst als dicke Öle erhalten. Die aus Methylglutaconsäure, welche die Formel A_1 haben muss, krystallisierte nach dem Einimpfen mit einer Spur der Säure aus Cinchonin mit großer Leichtigkeit und zeigte in allen Verhältnissen mit dieser so vollkommene Übereinstimmung, dass die Identität beider Säuren wohl nicht bezweifelt werden kann.

Leider ist es bisher nicht gelungen, die aus Citraconsäure dargestellte Säure von der Formel a rein zu erhalten und die aus obiger Thatsache voraussichtliche Verschiedenheit von der Säure aus Cinchonin experimentell darzuthun. Doch lässt sich dafür immerhin die Thatsache ins Feld führen, dass es zum Unterschiede von der synthetisch erhaltenen Säure A_1 nicht gelungen ist, durch Impfen mit der Säure aus Cinchonin Krystallisation zu erzielen.

Durch den geglückten Nachweis, dass die aus der Cincholoiponsäure entstehende stickstofffreie Säure die Constitution einer Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure hat, ist die structur-elle Constitution der Cincholoiponsäure festgestellt und soweit im Zeitalter der Tautomerie Constitutionsfragen endgiltig lösbar sind, auch die eingangs verzeichneten Formeln von Chinin und Cinchonin. Jetzt kann ernstlich daran gegangen werden, auch noch die stereochemische Configuration zu erforschen, für welche bislang nur wenige Anhaltspunkte gewonnen worden sind. Hoffentlich wird dies kürzere Zeit in Anspruch nehmen, als für die structurelle Erforschung nöthig gewesen ist.

Die Überführung der Cincholoiponsäure in die erwähnte stickstofffreie Verbindung hat aber noch das Interesse, dass sie durch Reactionen erfolgt, welche ganz ungewöhnlich verlaufen. Um hierüber einigen Aufschluss zu erlangen, sollen der Cincholoiponsäure ähnliche Säuren, vor allem die Hexahydrocinchomeronsäure untersucht werden. Versuche hierüber sind schon im Gang und möchte ich bitten, mir diese vorläufig zu überlassen, da diese infolge der Schwierigkeit der Materialbeschaffung einige Zeit in Anspruch nehmen dürften.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Jodmethylnmethylnincholoiponsäurediäthylesters (»Jodmethylester«).

Wie ich seinerzeit mitgetheilt habe,¹ kann die Methylierung des Cincholoiponsäureesters in einem Zuge beendet werden, ohne dass es nothwendig ist, den intermediär entstehenden tertiären methylierten Ester zu isolieren. Die Beschaffung größerer Mengen des »Jodmethylesters« bietet demnach keine besonderen Schwierigkeiten, wenn der Äthylester der Cincholoiponsäure zur Verfügung steht. Da aber, wie damals auch schon bemerkt worden ist, gerade das Krystallisieren des Cincholoiponsäureesters in Form seiner Salzsäureverbindung, die bei der Esterification zunächst erhalten wird, nicht immer leicht gelingt, ist versucht worden, ob nicht schon das Rohproduct der Esterification bei der Methylierung anwendbar ist.

In der That ist es der Fall. Die Ausbeute ist zwar geringer, als wenn man von der reinen Salzsäureverbindung des Cincholoiponsäureesters ausgeht (70%), aber immerhin soweit zufriedenstellend (recht übereinstimmend 47% der Theorie), dass die Minderausbeute durch den wesentlichen Zeitgewinn aufgewogen ist.

100 Theile krystallisierter salzsaurer Cincholoiponsäure werden fein gepulvert, mit der zehnfachen Menge von absolutem Alkohol übergossen, mit Salzsäure unter Kühlung gesättigt, dann 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht und im Vacuum möglichst abdestilliert. Zum dicken Rückstande fügt man 50 cm³ Methylalkohol und die aus 50 g KHCO₃ durch vorsichtiges Erhitzen bereitete Pottasche, die staubförmig sein muss, sowie 70 g Jodmethyl und erwärmt unter Rückfluss bis zur fast völligen Beendigung der Kohlensäureentwicklung. Dann, nach etwa 1½ Stunde, kommt wieder Pottasche, und zwar aus 45 g KHCO₃ und 100 g Methyljodid, dazu. Es wird dann noch eine Stunde am Rückflusskühler erwärmt, sodann von

¹ Monatshefte für Chemie, 1896, 388.

den ungelösten Salzen abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und nach Zusatz von Wasser auf etwa 300 g eingedampft. Man erhält derart in zwei aufeinanderfolgenden Krystallisationen 85 g des Jodmethylenes.

Bei einem Versuche wurde als Verdünnungsmittel statt Methylalkohol Chloroform verwendet und mit diesem auch die Salze extrahiert; die Ausbeute war nicht besser und das Arbeiten unangenehmer, da das Jodmethylen in Chloroform viel schwieriger löslich ist und sich auch mehr färbt.

Die späteren Mutterlaugen des Jodmethylenes, die nicht mehr oder schwer krystallisieren, geben mit concentrirter Pottaschelösung ein Öl, das mit Chloroform extrahiert und neuerdings mit Methyljodid erhitzt wieder etwa 20 g vom »Jodmethylester« liefert. In den Mutterlaugen ist daher die Anwesenheit des tertiären Methylcincholoiponsäureesters anzunehmen.

Erhebliche Mengen von »Jodmethylester« sind in ihnen nicht vorhanden, sondern im wesentlichen Producte secundärer Reactionen. Das geht daraus hervor, dass, als größere Mengen der Mutterlaugen mit Ätzkali verschmolzen wurden, die später beschriebene stickstofffreie Säure, die beim Verschmelzen des »Jodmethylesters« erhalten wird, nur in sehr kleiner Menge entstanden war.

Abspaltung von JH aus dem Methyljodid-Methyl-Cincholoiponsäureester (»Jodmethylester«).

Wie schon erwähnt wurde, wird das Jodid von Alkalien und kohlen-sauren Alkalien nicht leicht, wenn aber, dann derart gespalten, dass gleichzeitig neben dem Austritte von Jodwasserstoff auch Verseifung erfolgt. Letztere kann theilweise verhindert werden, wenn in möglichst concentrirter Lösung sehr rasch und nicht zu hoch erwärmt wird. Sie ist bei Verarbeitung größerer Mengen leider Hauptreaction.

Da die Constitution des Esters, beziehungsweise der Säure nicht vollständig festgestellt werden konnte, soll, um die Ähnlichkeit mit den analogen Derivaten der Tropinsäure anzuzeigen, vorläufig der Namen Dimethylcincholoiponsäure in Anwendung kommen.

Um den Ester in größerer Menge zu erhalten, verfährt man folgendermaßen:

Man löst das Jodid in seinem halben Gewichte Wasser, erwärmt auf etwa 60° und gibt dann das gleiche Gewicht einer 50% KOH-Lauge zu, die gleichfalls 60° warm ist, schüttelt einige Secunden heftig durch und kühlt dann sofort ab. Auf der fast ungefärbten Lauge schwimmt dann der Ester als gelbliches Öl, das mit Äther aufgenommen, mit etwas Wasser gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und nach Entfernung des Äthers im Vacuum destilliert wird. Bei einem Drucke von 16 mm geht es zwischen 167 bis 169° , davon die Hauptmenge zwischen 167 bis 168° über, nur wenige Tropfen bei 171° (Badtemperatur 180 bis 210°), im Kolben bleibt ein sehr geringer Rückstand.

Der Ester ist frisch destilliert eine farblose Flüssigkeit von schwach aminartigem Geruche, die in Wasser schwer löslich ist und diesem stark alkalische Reaction gibt. Die Lösung fällt aus Silbernitrat Silberoxyd.

Nach längerem Stehen des Esters setzen sich in ihm braune Öle ab. Er enthält Spuren einer Verunreinigung, die, in verdünnter Schwefelsäure unlöslich, sich beim Ansäuern in Form leichter krystallinischer Prismen abscheidet. Durch Destillation war sie nicht zu entfernen. Doch war deutlich wahrnehmbar, dass sie vorwiegend in den schwerer flüchtigen Antheilen auftritt.

Da sowohl die niedere, als auch die etwas höher siedende Fraction gut übereinstimmende Zahlen geben, ist mit Rücksicht auf die Zersetzlichkeit des Materials von einer weiteren Reinigung Abstand genommen worden. Ueberdies zeigte die Verseifung des Esters, dass ihm, von der kleinen Verunreinigung abgesehen, die vermuthete Formel zukommen muss.

1. Fraction. 0.2107 g gaben $0.1742\text{ g H}_2\text{O}$ und 0.4767 g CO_2 .

2. Fraction. 0.2156 g gaben $0.1788\text{ g H}_2\text{O}$ und 0.4864 g CO_2 .

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2$	I	II
C	62.22	61.52	61.82
H	8.88	9.21	9.18

Der Ester gibt mit Goldchlorid eine ölige Fällung, die nicht krystallisiert, ebenso mit Pikrinsäure, dafür aber ein leicht krystallisierendes Chloroplatinat.

Platinsalz. 0.5 cm^3 des Esters, mit der für $\frac{1}{2}$ Mol. berechneten Menge der Lösung von Platinchlorowasserstoff verrieben, gibt ein anfänglich klebriges, später erstarrendes Platinat, das in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser aber ziemlich leicht löslich ist und beim Erkalten in schimmern- den Blättchen anschießt, die unter dem Mikroskop als unregel- mäßige Tafeln erscheinen. Es schmilzt bei 211 bis 212° .

0.2131 g bei 110° getrocknet gaben 0.2694 g CO_2 und $0.0990 \text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 \text{Pt Cl}_6 \text{H}_2$	
C	35.17	34.92
H	5.44	5.22

Ich habe seinerzeit angegeben, dass dieses Chloroplatinat identisch ist mit jenem, welches aus dem Dimethylcincho- loiponsäurediäthylesterchlorid entsteht und zur Erklärung an- genommen, dass bei der Einwirkung von Kalilauge auf den »Jodmethylester« theilweise die quaternäre Ammoniumbase entsteht. In der That haben die Platinsalze in Zusammen- setzung, Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften die größte Ähnlichkeit. Selbstverständlich muss diese Annahme verlassen werden.

Von diesem Platinsalz erhält man etwa nur 30% der Theorie.

Wird die Mutterlauge der Fällung mit Chlorammonium vom Platinchlorid befreit, so tritt auf Zusatz von Pottasche eine ölige Trübung ein, die in Äther übergeht und nach Trocknen mit Ätzkali und Verdunsten als in Wasser nicht lös- liches Öl hinterblieb, das aber in verdünnter Schwefelsäure löslich ist und mit Platinchlorid keine Fällung gibt.

Nachdem nur ein Theil des Esters ein schwerlösliches Platinsalz liefert, der andere nicht, so liegt der Ester in zwei isomeren Modificationen vor. In der Einleitung ist hiefür eine Erklärung mitgetheilt.

Dimethylcincholoiponsäure.

Die freie Säure entsteht bei Darstellung des Esters neben diesem und befindet sich in der wässerig-alkalischen Schicht. Will man sie ausschließlich erhalten, dann ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass der Ester, einmal gebildet, äußerst schwierig verseift wird.

Man löst zu diesem Behufe den »Jodmethylester« in verdünntem Alkohol und lässt unter Erwärmen am Wasserbade Kalilauge mit der Vorsicht langsam zufließen, dass man bei jedem Tropfen abwartet, bis die durch intermediäre Bildung des Esters entstandene leichte Trübung verschwunden ist. Bei Anwendung titrierter Kalilauge beobachtet man alkalische Reaction erst dann, wenn 3 Mol. Ätzkali verbraucht sind.

Zur Isolierung der Säure ist ein ziemlich complicierter Weg nöthig. Die kalische Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert, die berechnete Menge Silberoxyd eingetragen, vom Jodsilber abfiltriert, ein etwaiger Silberüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernt, mit Kaliumcarbonat neutralisiert und dann die für 1 Mol. berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure wieder zugegeben und nun durch starkes Einengen, schließlich durch Zusatz von Alkohol das Kaliumsulfat vollständig abgeschieden. Der Alkoholzusatz ist so zu regeln, dass die Lösung höchstens 50% Weingeist enthält, da sonst ein Theil der Säure mit dem Kaliumsulfat ausfällt. Nachdem aus dem Filtrat vom Kaliumsulfat der Weingeist verdampft ist, wird die Schwefelsäure genau mit Ätzbaryt ausgefällt und dann wieder eingedampft, bis reichliche Krystallisation eingetreten ist, da die Säure in heißem Wasser wenig mehr als in kaltem löslich ist.

Die ganz ungefärbten Krystalle werden zur Reinigung im Wasser gelöst, bis zur beginnenden Krystallisation concentrirt und dann unter häufigem Umrühren über Schwefelsäure stehen gelassen. Die Säure ist in Wasser ziemlich leicht, in 50% Alkohol sehr schwer, in absolutem gar nicht löslich; man befreit sie daher von der Mutterlauge am einfachsten, indem man absaugt, mit 50%, dann mit einem stärkeren, schließlich mit absolutem Alkohol nachwäscht.

Die Dimethylcincholoiponsäure bildet weiße, kleine Krystalle, die sauer reagieren und krystallwasserfrei sind. Im Capillarrohre erhitzt, wird sie von 240° an braun und schmilzt bei 286 bis 287° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

0·1867 g bei 100° getrocknet gaben 0·3816 g CO₂ und 0·1326 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₀H₁₇NO₄</u>	Gefunden
C	55·59	55·74
H	7·75	7·89

Gegen Kalilauge reagiert sie als einbasisch.

0·1063 g mit Phenolphthalein titriert brauchten 5·05 cm³ 1/10 N KOH.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>1 Mol. KOH</u>	Gefunden
	26·04	26·83

Der Endpunkt ist nicht scharf. Beim Eindampfen der titrierten Lösung hinterblieb das Kalisalz in langen feinen Prismen.

Golddoppelsalz. Die wässrige Lösung der Säure gibt mit Platinchlorid keinen Niederschlag, wohl aber mit Goldchlorid. Man erhält es sofort krystallisiert, wenn die Säure in der 10fachen Menge heißen Wassers gelöst und mit der berechneten Menge Goldchlorid vermischt wird. Beim Erkalten fallen hellgelbe, schimmernde Blättchen von unregelmäßiger Form, die in kaltem Wasser schwierig, leicht in warmem löslich sind, bei etwa 192° sintern und bei 201 bis 202° unter schwacher Gasentwicklung schmelzen. Die Doppelverbindung ist krystallwasserfrei.

0·2438 g bei 100° getrocknet gaben 0·1939 g CO₂, 0·0702 g H₂O und 0·0874 g Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₀H₁₇NO₄ AuCl₄ H</u>	Gefunden
C	21·63	21·69
H	3·25	3·20
Au	35·52	35·43

Dieselbe Säure entsteht auch, wenn der früher beschriebene Ester verseift wird. Dass dessen Verseifung schwierig erfolgt, ist schon erwähnt. 2 g Ester mit 3 cm^3 Kalilauge von 50% und 9 cm^3 Wasser am Wasserbade erhitzt, waren erst nach zweistündiger Einwirkung gelöst. Auch verdünnte Schwefelsäure wirkt nur langsam ein. Der in der eben nöthigen Menge verdünnter Säure gelöste Ester scheidet allerdings nach halbstündigem Erhitzen am Wasserbade mit Pottaschelösung kein Öl mehr ab und mit Ätzbaryt von Schwefelsäure befreit, krystallisirt nach entsprechender Concentration etwas Säure vom Schmelzpunkte 285° aus, aber nur in sehr geringer Menge. Wird aber die Mutterlauge dieser Krystalle mit mehr Schwefelsäure im Rohre durch 3 Stunden auf 110° erhitzt, so erhält man nach Wiederholung der Operationen die Säure fast quantitativ. Sie zeigte den Schmelzpunkt 285 bis 286° , gab ein Goldsalz vom Schmelzpunkte 202° und auch in den sonstigen Eigenschaften völlige Übereinstimmung. Darnach scheint sie ebenso wie die Cincholoiponsäure beim Erwärmen mit verdünnten Säuren vorwiegend in die Estersäure überzugehen, die dann weiter schwierig verseift wird.

Das Goldsalz zeigte auch die berechnete Zusammensetzung:

0.2798 g bei 100° getrocknet hinterließen 0.0997 g Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Au	35.52	35.75

Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Der Ester der Dimethylcincholoiponsäure, in der eben nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst, reducirt Permanganat ziemlich rasch; bei Anwendung gemessener Mengen zeigte sich, dass die zwei Atomen Sauerstoff entsprechende Menge von Permanganat fast augenblicklich verbraucht wurde, dann wurde die Entfärbung langsamer und wurde ganz auffällig träger, als 4 Atome Sauerstoff verbraucht waren.

Dagegen wird die freie Säure, gleichgiltig ob sie in Wasser allein oder mit Schwefelsäure oder Kaliumcarbonat aufgelöst ist, von Kaliumpermanganat, und zwar vom ersten Tropfen an, außerordentlich schwierig angegriffen. 0.5 g Säure, mit der für 4 Atome O berechneten Menge Kaliumpermanganat in reinem Wasser gelöst, 8 Stunden am Wasserbade erwärmt, hatten die Farbe fast nicht verändert, und Braunstein war nur in höchst geringer Menge abgeschieden. Nach mehrwöchentlichem Stehen hatte der Kolbeninhalt sich auch noch nicht weiter verändert. In schwefelsaurer Lösung geht die Oxydation etwas rascher, doch brauchte bei Wasserbadwärme die 4 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Chamäleonlösung auf einmal zugesetzt bis zur Entfärbung fast 12 Stunden. In keinem Falle ließen sich durch Extraction mit Äther mehr wie Spuren saurer Verbindungen isolieren.

Auch gegen andere Oxydationsmittel ist die Säure sehr widerstandsfähig.

1 g Säure in 2 cm^3 Wasser gelöst wurden mit 7 cm^3 20% Chromsäurelösung und 1.3 cm^3 conc. H_2SO_4 im Rohre auf 150° erhitzt; nach einer halben Stunde war Verdunkelung und erst nach 5 Stunden Reingrünfärbung eingetreten. Das Rohr öffnete sich unter Druck, der Inhalt mit Wasserdampf destilliert gab nur höchst geringe Mengen flüchtiger Säuren [3 cm^3 $\frac{1}{10}$ N. Ba (OH)₂], und Äther extrahierte nach wiederholtem Schütteln nur 0.01 einer nicht krystallisierten Substanz. Als die mit Äther extrahierte chromhaltige Flüssigkeit mit Baryt bis zur alkalischen Reaction versetzt wurde, trat Amingeruch auf, und aus dem Filtrat vom Chromniederschlage krystallisierte nach genauer Ausfällung mit Schwefelsäure und entsprechender Concentration sehr reichlich die unveränderte Säure aus. Sie verflüchtigte sich bei 283° und gab das charakteristische Goldsalz vom Fp. 203.

Als 1 g Säure mit 10 cm^3 Salpetersäure vom sp. G. 1.4 und 5 cm^3 Wasser durch 2 Stunden auf 120° erhitzt wurden, war nur schwacher Druck im Rohre, und Äther extrahierte so gut wie gar nichts.

Diese Versuche, die zum Theile angestellt wurden, um möglicherweise einen Ersatz für die später beschriebene Oxy-

dation durch die Kalischmelze zu erhalten, welche letztere Reaction ziemlich schlechte Ausbeute gibt, verliefen daher ganz resultatlos.

Erwähnenswert ist, dass während die freie Dimethylcincholoiponsäure gegen Kaliumpermanganat so widerstandsfähig ist, als gesättigten Verbindungen charakteristisch ist, der Ester von Permanganat mit einer Schnelligkeit angegriffen wird, die für eine Doppelbindung gelten könnte. Dass eine solche nicht vorliegt, dürfte durch die weiter folgenden Versuche außer Zweifel kommen, und ist das verschiedene Verhalten von freier Säure und Ester wohl so zu erklären, dass letzterer in den Carboxyäthylgruppen angegriffen wird. Da solches auch bei Estern anderer gesättigter Säuren eintreten kann, dürfte die Prüfung von Säuren auf Doppelbindung durch ihr Verhalten gegen Permanganat mit einiger Vorsicht auszuführen sein, wenn hierbei der Ester angewendet wird.

Einwirkung von Jodmethyl auf den Ester der Dimethylcincholoiponsäure: Trimethylcincholoiponsäureesterjodid.

Die Dimethylcincholoiponsäure, sowie ihr Ester geben Amingeruch erst bei sehr energischem Verschmelzen mit Ätzkali. Nach den Beobachtungen von Willstädter war zu erwarten, dass nach abermaligem Anlagern von Jodmethyl die Spaltung in Amin (Trimethylamin) und stickstofffreie Verbindung leichter vor sich geht; deshalb wurde der Ester mit Jodmethyl verbunden.

Der Ester wurde hiezu nicht isoliert. Der aus 9 g des Methyljodids durch Lösen in 15 g H_2O und Zusatz von 45 cm^3 50% KOH abgeschiedene Ester wurde nach Aufnehmen in Äther, Waschen, Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels mit überschüssigem Jodmethyl 1 Stunde am Wasserbade zum Kochen erhitzt. Das Gemisch blieb klar und schied auch nach längerem Stehen oder Zusatz von Äther nichts ab. Die alkoholische Lösung mit Äther vermischt trübte sich wohl, schied aber bloß ein Öl ab.

Wird das Reaktionsgemisch in Wasser aufgenommen und eingedampft, so scheiden sich eben vor völligem Eindampfen concentrisch gruppierte Krystalle ab, die in Wasser äußerst

leicht löslich sind. Ein Theil in wenig Wasser gelöst schied mit concentrirter Kalilauge ein Öl ab, das erst bei anhaltendem Kochen sich theilweise löste. Amingeruch war nicht wahrzunehmen, der Hauptzweck dieses Versuches also nicht erreicht.

Da die Isolierung des Jodides Schwierigkeiten bot, wurde auf dieselbe verzichtet, dieses durch AgCl entjodet und in das Gold- und Platindoppelsalz übergeführt.

Das Platinsalz fällt als in kaltem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, der aus heißem Wasser, das ziemlich leicht löst, in matt orangegelben dünnen Tafeln auskrystallisiert, die unter dem Mikroskop zum Theile sechseckig, die meisten aber als unregelmäßige Spaltungsstücke erscheinen. Es schmilzt bei 220 bis 222° unter Schäumen und ist krystallwasserfrei.

0·3252 g bei 100° getrocknet gaben 0·4428 g CO₂, 0·1703 g H₂O und 0·0628 g Pt.

In 100 Theilen:

	Berechnet für (C ₁₅ H ₂₈ NO ₄) ₂ PtCl ₆	Gefunden
C	36·74	37·13
H	5·75	5·81
Pt	19·87	19·31

Das Goldsalz ist ebenfalls in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser auch nicht viel leichter löslich, dagegen sehr leicht in Alkohol; aus der alkoholischen Lösung fällt es kaltes Wasser in der Kälte als Öl. Man krystallisiert es am besten um, indem man es in heißem Alkohol löst und das gleiche Volumen heißes Wasser zufügt. Es krystallisiert dann direct und rasch in gelben, glänzenden, dünnen Blättern, die keine regelmäßige Gestalt haben. Es schmilzt bei 196° und ist frei von Krystallwasser.

0·2992 g geben 0·3168 g CO₂, 0·1237 g H₂O und 0·0944 g Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C ₁₅ H ₂₈ NO ₄ AuCl ₄	Gefunden
C	28·78	28·91
H	4·48	4·52
Au	31·53	31·55

Nach der Zusammensetzung des Platin- und Goldsalzes hat also der Ester ein Molecül Jodmethyl wieder addiert.

Einwirkung von Brom.

Für die Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem »Jodmethylester« der Cincholoiponsäure ist von Wichtigkeit, ob die entstehende Säure gesättigt ist oder nicht. Um hierüber directeren Aufschluss zu erhalten, wurde versucht, aus der Säure, bezüglich ihrem Ester Additionsverbindungen darzustellen.

0·486 g fein gepulverter Säure in einer Glocke über Brom gestellt, zerflossen zu einem braunrothen Harz, das sich bald nicht weiter veränderte und nach mehrstündigem Stehen über Kalk ins Vacuum kam. Nach 18stündigem Trocknen war die Substanz um 0·0963 g schwerer als ursprünglich, entsprechend 19·8% Gewichtszunahme. Eine Addition von 2 Brom erfordert 42·8% und selbst der Eintritt von 1 Bromatom noch immer 27·6%.

Zu 0·97 g Ester mit etwas Chloroform vermischt wurde eine Chloroformbromlösung getropft. Schon der erste Tropfen färbte sehr schwach weingelb, eine auffallendere Färbung trat erst ein, als drei Viertel der für 1 Mol. Brom berechneten Menge zugekommen war. Es wurde sodann der Rest auf einmal zugeetzt, wobei die Farbe jener entsprach, die etwa 0·01 g freies Brom im selben Volum zeigen würde.

Die Lösung wurde mit Soda und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und über Paraffin und Schwefelsäure im Vacuum verdunstet, wobei ein bräunliches Öl hinterblieb.

Dieses nahm im Vacuum auch nach 14tägigem Stehen merklich an Gewicht ab. Um über seine Zusammensetzung wenigstens einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wurde in einem Theile nach Carius das Brom bestimmt, aus dem Rest mit Platinchlorid das ziemlich schwer lösliche Chloroplatinat dargestellt.

0·1425 g des gebrannten Esters wurden nach Carius 3 Stunden auf 180° erhitzt. Es trat übrigens schon in der Kälte energische Reaction mit Silbernitrat ein.

Das Halogensilber entsprach seiner Menge nach wohl dem Bromgehalte, der für ein Additionsproduct $C_{14}H_{24}NO_4, Br_2$ sich berechnet, war aber, wie die Reduction zu Silber zeigte, wesentlich Silberchlorid.¹

Denn 0.1287 g des Halogensilbers lieferten, im Wasserstoffstrome erhitzt, $0.0905\text{ g Ag} = 70.2\%$ Ag. Chlorsilber enthält 75.2 , Bromsilber 57.4 .

Das Chloroplatinat wurde mit Kalk geglüht und dann Halogen und Platin bestimmt. 0.2417 g gaben 0.0470 g Pt und 0.2116 g Halogensilber, sowie 0.0015 g Ag . Das Halogensilber gab bei der Reduction mit Wasserstoff 0.1580 g Ag , was einem Silbergehalte von 74.66 entspricht, für Chlorsilber berechnet 75.2 . Das Verhältniß von Platin und Chlor berechnet sich mit $1:6$. In dem Chloroplatinat ist also keine bromhältige Base, sondern eine überhaupt halogenfreie vorhanden.

Also auch das Verhalten des Esters gegen Brom spricht keineswegs dafür, dass eine ungesättigte Verbindung vorliegt.

Einwirkung von Bromwasserstoff.

Es wurde endlich geprüft, ob nicht bei höherer Temperatur Addition möglich ist und diese mit Bromwasserstoff versucht. 2 g Säure in 20 cm^3 Bromwasserstoff vom Siedepunkte 126 gelöst und sodann bei -20° mit Bromwasserstoff gesättigt, wurden 3 Stunden auf 110° erhitzt. Der eingedampfte Rohrinhalt gab hübsche weiße Prismen, die in Wasser ziemlich leicht, schwierig aber in Bromwasserstoffsäure löslich, mit letzterer von der Mutterlauge befreit und über Kalk im Vacuum getrocknet wurden. Die Verbindung schmilzt unter Gasentwicklung, doch fast ohne Färbung, bei 271° .

0.2148 g mit CaO geglüht gaben 0.1378 g Ag Br .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{17}NO_4 HBr$	Gefunden
Br.....	27.02	27.29

Die Zahlen stimmen für das bromwasserstoffsäure Salz der Dimethylcincholoiponsäure, eine Addition hat demnach auch hier nicht stattgefunden.

¹ Der hohe Halogengehalt rührt wahrscheinlich von Krystallchloroform her.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (Alkylbestimmung nach Herzig-Meyer).

Die bisher beschriebenen Versuche machen doppelte Bindungen in der Dimethylcincholoiponsäure sehr unwahrscheinlich und sprechen mit Berücksichtigung ihrer Zusammensetzung für eine ringförmige Bindung. Eine solche könnte nun derart erfolgen, beziehlich erhalten bleiben, wenn Alkyle vom Stickstoff in den Kern treten. Ob das geschehen, musste die Herzig-Meyer'sche Methode lehren.

0·2990 g Säure im Vacuum zum constanten Gewichte getrocknet geben bei einer Zersetzungstemperatur von 240 bis 280° in der ersten Operation 0·6012 g AgJ, in der zweiten nicht einmal eine Trübung.

0·2670 g gaben 0·5477 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	2 CH ₃	1 CH ₃		
CH ₃	13·95	7·01	12·83	13·09

Nachdem also am Stickstoff zwei Methylgruppen sitzen, ist der Ringschluss ohne Methylwanderung vor sich gegangen.

Spaltung der Dimethylcincholoiponsäure mit Ätzkali.

Bei dieser Reaction geht man selbstverständlich von dem »Jodmethylester«, dem Methylcincholoiponsäurediäthylester-Methyljodid aus. Sie erfordert gewisse Vorsicht. Von festem oder höchst concentrirtem Ätzkali wird der anfänglich entstehende Dimethylcincholoiponsäureester so schwierig angegriffen, dass er bei anhaltendem Erhitzen im offenen Gefäße zum großen Theile verdampft. Man muss deshalb für vorhergehende Verseifung sorgen.

Am einfachsten verfährt man derart, dass je 5 g des »Jodmethylesters« in 10 cm³ verdünntem Weingeist im Silbertiegel gelöst und sehr langsam mit 4 cm³ einer Kalilauge von 50% versetzt werden. Es tritt dabei völlige Verseifung ein. Man fügt sodann 10 g festes Ätzkali zu und erhitzt über freier Flamme unter festem Rühren mit eingesenktem Thermometer. Die

Flüssigkeit wird bläulich, bei 140° erstarrt sie zu einem Krystallbrei, der bei 200° nahezu fest und rein weiß wird, bei 240° aber zu schmelzen beginnt und unter Bildung kleiner Gasbläschen und heftigem Amingeruche heftig schäumt. Bis zu 240° ist der Amingeruch sehr schwach, während beim Schmelzen der Methyltropinsäure die Zersetzung schon bei 160° beginnt. Die Schmelze ist in dicker Schicht röthlich, in der dünnen an der Tiegelwand ockergelb. Man lässt die Temperatur so rasch auf 270° steigen, dass eben kein Überschäumen stattfindet und beendet das Schmelzen bei dieser Temperatur, wenn der Schaum großblasig wird und bei Wegnahme der Flamme fast sofort einsinkt. Die Dauer einer Schmelze beträgt vom Beginne des Erhitzens über freier Flamme nur einige Minuten.

Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersäuert und aus ihr nun durch etwa 18maliges Ausäthern die entstandenen stickstofffreien Säuren gewonnen. Die gesammelten Ätherrückstände werden völlig abdestilliert und dann an freier Luft hingestellt, wobei nach ziemlich kurzer Zeit Krystallisation beginnt. Etwa die Hälfte der in den Äther übergegangenen Substanz krystallisiert. Die abgesaugten Mutterlaugen scheiden aber nach mehrmonatlichem Stehen noch reichliche Mengen von Krystallen ab, die auf Papier von der zähen Mutterlauge befreit werden, die dann aus dem Papier mit Wasser wieder gewonnen werden kann und nach noch längerem Stehen wieder dieselben Krystalle liefert.

Da beim Ausschütteln mit Äther dieser auch Jodwasserstoff löst und dieser dann Jod abscheidet, sind die, wie beschrieben, erhaltenen Krystalle meist gefärbt. Man erhält sie sofort rein weiß, wenn vor dem Ausschütteln die Jodwasserstoffsäure durch zugefügtes Silberoxyd beseitigt war.

Die Schmelze enthält neben der krystallisierten Säure erhebliche Mengen von flüchtigen Säuren, unter diesen etwas Ameisensäure. Als die Schmelzen von 45 g Jodmethylester nach dem Ansäuern im Wasserdampfstrom destilliert wurden, reducierten aber nur die ersten Tropfen Silberlösung energisch.

Bei den ersten Versuchen wurde das Schmelzen mit Ätzkali sehr langsam vorgenommen; bei diesen enthielten die Ätherextracte erhebliche Mengen von Oxalsäure. Diese wurde

durch Neutralisation mit Ätzkalk beseitigt, wobei sie allein ausfiel und sodann die löslichen Kalksalze mit Kupferacetat gefällt, der Niederschlag sodann mit Schwefelwasserstoff zerlegt und eingedampft. Bei raschem Schmelzen entsteht Oxalsäure nicht in nachweisbarer Menge, und die Überführung in Kalk, beziehlich Kupfersalz ist deshalb und auch sonst nicht nothwendig.

Die krystallisierte Säure in Wasser eventuell unter Zusatz von Thierkohle wieder aufgelöst scheidet beim Concentrieren zunächst eine sehr kleine Menge feiner Prismen, dann aber große, meist unregelmäßige dicke Prismen ab, die meist zusammengewachsen sind. Eine Trennung dieser zwei Krystallisationen, von denen die erste weit zurücktritt, ist sehr mühselig, weil bei fractionierter Krystallisation auch die späteren ganz homogen aussehenden Anschüsse beim Wiederauflösen und Eindampfen zu Beginn des Krystallisierens wieder kleinere Mengen der fremden Krystallisation zeigen. Die Verunreinigung dürfte eine kohlenstoffreichere Säure sein, da die Verbrennungen anfänglich zu viel Kohlenstoff ergaben. Es ist nicht gelungen, von ihr die zur Untersuchung annähernd hinreichende Menge zu gewinnen.

Bei sehr langsamer Krystallisation erhält man die Säure in anscheinend scharfkantigen Tafeln mit spiegelnden Flächen von recht guter Ausbildung. Die krystallographische Messung, welche Herr Dr. Ippen auszuführen die Güte hatte, wird weiter unten mitgetheilt.

Die Säure schmilzt, sehr vorsichtig erhitzt, bei 138.5 bis 140° , löst sich in Wasser schon in der Kälte sehr leicht, noch viel mehr in der Hitze. Auch trockener Äther löst ziemlich leicht, Benzol dagegen äußerst schwer. Dass sie bis auf die erwähnte kleine Beimengung homogen ist, geht daraus hervor, dass nach partiellem Lösen in Äther und Benzol alle Fractionen den unveränderten Schmelzpunkt hatten.

Die Säure enthält kein Krystallwasser. Die zweite Analyse wurde mit Material ausgeführt, welches auch beim Wiederauflösen die verunreinigende Substanz nicht mehr zeigte.

0.1332 g im Vacuum getrocknet gaben 0.2312 g CO_2 und $0.0734\text{ g H}_2\text{O}$.

0.1741 g im Vacuum getrocknet gaben 0.2988 g CO_2 und $0.0971\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_{12}O_6$	Gefunden	
C	47.05	47.32	46.91
H	5.88	6.10	6.19

Nach dem Ergebnisse der Titration ist sie dreibasisch.

0.1610 g brauchen mit Lakmus titriert 24 cm^3 $\frac{1}{10}$ N NaOH.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_{12}O_6$	Gefunden
3 Mol. $\frac{1}{10}$ NaOH	147	149

Auch die Analyse des Silbersalzes stimmt am besten für diese Zusammensetzung, wenn sie auch keine scharfen Zahlen gab.

Die mit Ammoniak genau neutralisierte Lösung der Säure gibt mit Silbernitrat einen amorphen und gelatinösen Niederschlag, der vor der Pumpe gewaschen, im Vacuum getrocknet wurde. Er ist ziemlich lichtbeständig, und in Wasser fast unlöslich.

0.3234 g bei 100° getrocknet hinterließen 0.1908 g Ag.

	Berechnet für $C_8H_9Ag_3O_6$	Gefunden
Ag	61.71	59.1

Von den Salzen wurde nicht ein einziges krystallisiert erhalten.

Die neutralen Salze des Kaliums, Natriums und Ammoniums sind zerfließliche Öle, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

Das Calcium- und Baryumsalz zeigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse, beide dunsten zu spröden Gläsern ein und sind in der Hitze im Wasser viel schwerer löslich, als in der Kälte. Nach jedesmaligem Eindampfen der Barytsalzlösung scheiden sich beim Wiederaufnehmen mit Wasser unregelmäßige Platten ab, die ein Haufwerk amorpher Körner sind.

Eine Lösung der festen Säure in der zur Neutralisation eben nöthigen Menge $\frac{1}{10}$ N. KOH zeigt folgendes Verhalten:

Chlorzink. Zunächst keine Fällung, beim Kochen harzige Abscheidung, die in der Kälte vollständig wieder in Lösung geht.

Cadmiumnitrat. Schon in der Kälte flockige Fällung, die beim Kochen sich harzig vermehrt, beim Erkalten sich wieder vermindert.

Bleizucker gibt schon in der Kälte reichliche Flocken, die beim Kochen in schweren dichten Niederschlag übergehen, der beim Erkalten nicht abnimmt.

Kupferacetat. Schon in der Kälte bläulichgrüne Flocken, beim Kochen etwas dichter werdend. Die Menge der Fällung ist in der Kälte und Hitze gleich.

Ferrosulfat fällt in der Kälte nicht, in der Hitze schmutzigrün. Der Niederschlag löst sich in der Kälte zum großen Theile.

Nickelnitrat. Weißlichgrüne amorphe Fällung, die erst beim Kochen entsteht und beim Erkalten wieder vollständig in Lösung geht.

Cobaltonitrat. Pfirsichblüthrothe amorphe Fällung, die erst beim Kochen entsteht und beim Erkalten wieder vollständig in Lösung geht.

Eisenchlorid. Sofort ockerbraunen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht ändert.

Silbernitrat. Voluminöse weiße Fällung, die am Licht und beim Kochen sich kaum verfärbt.

Sämmtliche Niederschläge sind amorph.

Ebensowenig gelang es, die Säure in andere krystallisierte Verbindungen überzuführen, wie z. B. das Amid. Selbst der *p*-Nitrobenzyläther, dargestellt aus dem Silbersalz und *p*-Nitrobenzyljodid, blieb ölig. Beim Versuche, ein Toluidid darzustellen, entstand allerdings etwas krystallisierte Substanz, aber in zur Untersuchung ganz unzureichender Menge.

Neben der Säure $C_8H_{12}O_6$ wird beim Schmelzen mit Ätzkali ein Amin gebildet. Dieses ist reines Dimethylamin.

Der Nachweis erfolgte derart, dass 5 g des Jodmethylesters so wie früher beschrieben, aber in einer Kupferretorte

verschmolzen wurden, die in einem Ölbad erhitzt wurde. Die Badtemperatur wurde bis auf 290° gebracht. Die Retorte war dicht mit einer Salzsäure haltenden Vorlage verbunden, und um den letzten Rest des Amins überzutreiben, wurde durch einen mit der Retorte verbundenen Tropftrichter nach theilweisem Erkalten Wasser eingegossen und im Ölbad wieder zur Trockene destilliert. Die Destillate wurden nach Zusatz von Ätzkali nochmals destilliert und das mit Salzsäure neutralisierte Destillat nach dem Concentrieren auf etwa 15 g mit der berechneten Menge Platinchlorid vermischt. Nach dem Erkalten waren 0.5 g langer, spröder, orangegelber Prismen ausgefallen, deren Mutterlauge eingeengt noch weitere Mengen lieferte.

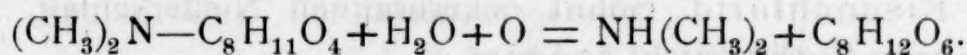
Das Chloroplatinat schmilzt bei 206° unter heftigem Schäumen und enthält kein Krystallwasser.

0.2586 g bei 110° getrocknet gaben 0.1008 g Pt.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $[N(CH_3)_2H_2]_2 PtCl_6$	Gefunden
Pt	39.00	38.97

Die Zersetzung der Dimethylcincholoiponsäure erfolgt daher nach der Gleichung



Einwirkung von Jodwasserstoff auf die Säure $C_8H_{12}O_6$.

In einem Stadium der Untersuchung, in welchem für die Säure noch andere Formeln in Betracht kamen, erwies es sich nothwendig, festzustellen, ob sie eventuell eine Oxysäure ist. Um hierüber schlüssig zu werden, wurde sie der Einwirkung von Jodwasserstoff unterzogen.

1 g Säure mit 10 cm^3 Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1.96 und 1 g amorpher Phosphor wurden $5\frac{1}{2}$ Stunden im Einschmelzrohre auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Phosphor verschwunden und geringer Druck im Rohre. Die braune Lösung wurde nach dem Entfärben mit schwefliger Säure sehr oft mit Äther ausgeschüttelt. Die ersten sechs Auszüge

hinterließen 0·4 g eines dicken Syrups, der nach kurzer Zeit freiwillig krystallisierte, die weiteren zehn hinterließen 0·32 g Syrup, der mit den erwähnten Krystallen angerührt krystallisierte, weitere 12 Auszüge geben noch 0·25 g Rückstand, der auch zum Umkrystallisieren zu bringen war, also im ganzen 0·97 g Säure. Die abgepresste und aus Wasser umkrystallisierte zeigte völlige Übereinstimmung mit dem Ausgangsmaterial, der Schmelzpunkt lag bei 140 bis 141°, und auch die Zusammensetzung war unverändert. Die Säure enthielt auch diesmal kein Krystallwasser.

0·1547 g im Vacuum getrocknet gaben 0·2680 g CO₂ und 0·0847 g H₂O.

0·1458 g im Vacuum getrocknet gaben 0·2518 g CO₂ und 0·0837 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C ₈ H ₁₂ O ₆	Gefunden	
C	47·05	47·24	47·36
H	5·88	6·08	6·35

Synthese der Säure C₈H₁₂O₆.

In der Einleitung ist auseinandergesetzt, warum für die stickstofffreie Säure C₈H₁₂O₆ die Formeln der Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure oder der Pentandisäure-2-Methyl-3-Methyl-3-Methylsäure in Betracht kommen und dass die Synthese für die erste entschieden hat, da die aus Methylglutaconsäureester und Malonester dargestellte Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure in jeder Beziehung mit der Säure aus Cinchonin übereinstimmt.

Der Methylglutaconsäureester wurde nach der Vorschrift von Conrad und Guthzeit¹ aus Dicarboxylglutaconsäureester und Methyljodid dargestellt.

Ich habe der Vorschrift zuzufügen, dass bei Darstellung des Dicarboxylglutaconsäureesters die Ausbeute stets geringer war, als die beiden Forscher angeben. Aus 32 g Malonester erhielt ich höchstens 15 g anstatt 20 g. Es zeigte sich auch, dass, wenn kochend vom abgeschiedenen Kochsalz filtriert wird,

¹ Liebigs Ann., 222, 259.

dieses so wenig von der Natriumverbindung des Esters zurückhält, dass das Auskochen mit Alkohol erspart werden kann. Dafür ließen sich durch zweimaliges Abdestillieren der alkoholischen Mutterlaugen von der Natriumverbindung zwei weitere Krystallisationen erhalten, die zusammen die Hälfte der ersten betragen, so dass dann die Ausbeute die von Conrad und Guthzeit erwähnte erreicht.

Bei Einwirkung von Methyljodid auf die Natriumverbindung ist Erhitzen auf 150 bis 160° durch 4 bis 6 Stunden, wie es Conrad und Guthzeit vorschreiben, nicht nöthig. Erhitzen durch 2 Stunden auf 100° im Wasserbade ist zur völligen Umsetzung vollständig ausreichend. Dabei vermeidet man auch die secundären Reactionen, die sich beim stärkeren Erhitzen durch den erheblichen Druck im Rohre kenntlich machen und welche häufig Explosion der Röhren verursachen.

Der Ester wurde mit Äther extrahiert und ohne weitere Reinigung verseift. Die mit Äther extrahierte wässrige Lösung scheidet eingedampft nicht unerhebliche Mengen einer hübsch krystallisierten Substanz ab, die jodhaltig und noch nicht untersucht ist.

Der rohe Ester wurde, so wie Guthzeit und Bolam¹ es für die Darstellung von Glutaconsäure aus Dicarboxylglutaconsäureester empfehlen, durch Kochen mit Salzsäure verseift. Es erwies sich aber viel vortheilhafter, anstatt wie diese Chemiker das dreifache Volum 11% Salzsäure zu nehmen, das neunfache Volum Normalsäure zu verwenden. Die Verseifung ist unter diesen Verhältnissen in 6 bis 8 Stunden beendet, während sie bei 11% 24 Stunden und mehr brauchte. Das Stoßen kann durch Einwerfen von Platinschwamm völlig vermieden werden, und überdies bringt es keinen Nachtheil, wenn man den Kochkolben in üblicher Weise mit Kautschuk an das Rückflussrohr dichtet, was Guthzeit und Bolam vermieden haben. Das Eindampfen erfolgte in ganz flachen Glasschalen unter Aufblasen eines starken Luftstromes.

Man unterbricht das Eindampfen, wenn sich schon in der Hitze Krystalle zeigen, saugt nach dem Erkalten ab und kann

¹ J. f. prakt. Chemie (2), 54, 372.

durch weiteres Einengen der Mutterlaugen noch weitere Krystallisationen erhalten, die dann aber nach immer längerer Zeit eintreten.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren der Methylglutaconsäure aus Wasser erhält man sie in Form kleiner Krystallschüppchen. Es ist nicht gelungen, die Säure in messbaren Krystallen zu erhalten. Der Schmelzpunkt liegt höher als angegeben, nämlich bei 142° . Die mit Ammoniak neutralisierte Säure gibt mit Silbernitrat eine dichte, krystallinische, in Wasser fast unlösliche Fällung des Silbersalzes, das ziemlich lichtbeständig ist.

0.3076 g bei 100° kurze Zeit getrocknet hinterließen 0.1816 g Ag.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_6Ag_2O_4$	Gefunden
Ag	60.31	60.00

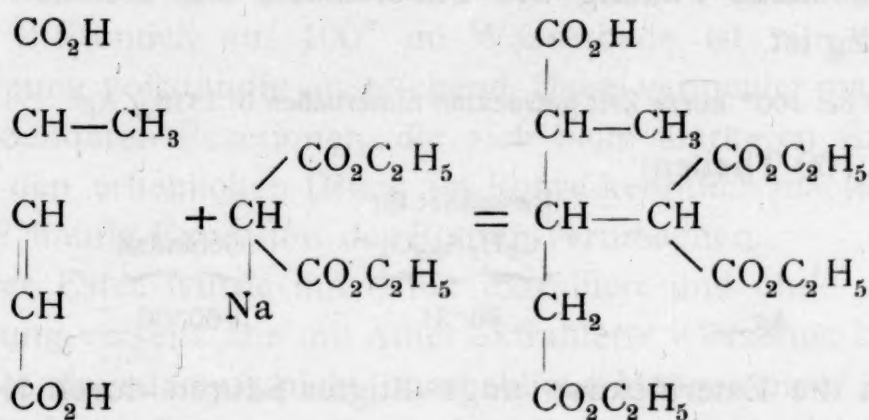
Da die Esterification ungesättigter Säuren durch Kochen mit Alkohol, der Salzsäure oder Schwefelsäure enthält, mitunter nicht sehr günstige Ausbeuten liefert, wurde der Ester durch Erwärmen von Silbersalz mit Jodäthyl bereitet. Zu diesem Behufe wurde das Silbersalz durch Waschen mit Alkohol von Wasser befreit und noch feucht mit Äthyljodid übergossen. Die Reaction trat schon in der Kälte so energisch ein, dass der Kolben mit Wasser gekühlt werden musste, und wurde durch Erhitzen im Wasserbade vor dem Rückflusskühler zu Ende geführt.

Bei der Destillation im Vacuum gieng die Hauptmenge des Methylglutaconsäureesters bei 19 mm Druck innerhalb 145 bis 150° über. Die höher siedenden Fractionen schieden beim Stehen allmählich Krystalle ab, über deren Natur nichts bekannt ist.

Zur Darstellung der Säure $C_8H_{12}O_6$ wurden in 20 g Alkohol, der über Baryumoxyd destilliert war, 1 g Na aufgelöst, 7 g Malonester (kleiner Überschuss) eingetragen und hierauf 7 g Methylglutaconester. Es trat keine Erwärmung und nach kurzem Kochen nur leichte Orangegelbfärbung und Trübung ein, die nach fünfstündigem Erhitzen sich nur wenig vermehrt hatten.

Der Alkohol wurde im Wasserbade abdestilliert, die wässrige Lösung des Rückstandes mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung konnte mit Pottasche nur theilweise getrocknet werden, da bei weiterem Zusatze von Pottasche ein gelbliches Salz ausfiel. Bei der Destillation im Vacuum gieng bei 14 *mm* Druck zwischen 180 und 200° etwas über 5 g eines fast ungefärbten Öles über, die Hauptmenge zwischen 190 bis 195°.

Dieses, der Ester der erwarteten



vierbasischen Pentandisäure-2-Methyl-3-Methoäthylidisäure wurde nicht analysiert, sondern durch Kochen mit dem zehnfachen Gewichte N-Salzsäure verseift, wobei Kohlendioxyd austrat. Nach etwa 14stündigem Kochen war bis auf wenige Tropfen alles in Lösung. Es wurde filtriert und auf großen Uhrgläsern im starken Luftstrome verdampft.

Der hinterbleibende farblose Syrup, mit einer Spur der Säure aus Cinchonin verrührt, krystallisierte sofort. Nach 24 Stunden wurde auf Thon gestrichen, auf welchem 1.7 g der gut krystallisierten Säure verblieb.

Das Verfahren ließ sich ohne wesentliche Beeinträchtigung der Ausbeute dahin vereinfachen, dass der Ester der Methylglutaconsäure in rohem, nicht destilliertem Zustande, nur von Alkohol und Äther befreit, bei der Synthese verwendet und auch der Ester der synthetisch gewonnenen vierbasischen Säure direct nach dem Ausfällen mit Schwefelsäure also wieder ohne vorhergehende Destillation mit Salzsäure verseift wird. Die Mutterlaugen der ersten Krystallisationen geben weitere Krystallisationen, von welchen aber nur der folgende Anschluss

mit der ersten Hauptfraction identisch ist, während die späteren spitze Prismen, die in Wasser noch viel leichter löslich sind, bilden. Sie wurden der schwierigen Reinigung halber bisher nicht untersucht.

Die wiederholt aus Wasser krystallisierte Säure ist homogen, sie krystallisiert in dicken Prismen und zeigt schon in Löslichkeit und Habitus die größte Ähnlichkeit mit der stickstofffreien Säure aus Cinchonin.

0.1547 g bei 100° getrocknet gaben 0.2662 g CO₂ und 0.0793 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C ₈ H ₁₂ O ₆	Gefunden
C	47.03	46.93
H	5.99	5.73

Wie diese ist sie dreibasisch.

0.1003 g brauchten 14.3 $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C ₈ H ₁₂ O ₆	Gefunden
3N/1 KOH	147	142

Sie schmilzt bei sehr vorsichtigem Erhitzen genau so wie die reinste Säure aus Cinchonin bei 138.5 bis 140°, und ein innig verriebenes Gemisch gleicher Gewichte der Säuren verflüchtigte sich, gleichzeitig erhitzt, bei derselben Temperatur.

Von der synthetischen Säure wurden dieselben Salze in ganz derselben Weise dargestellt, wie es bei der Säure aus Cinchonin beschrieben ist; bis in das kleinste Detail ergab sich völlige Übereinstimmung. Selbst das Ausfallen gewisser Salze beim Kochen und Wiederauflösen in der Kälte erfolgte gleich rasch und in gleicher Menge.

Auch der *p*-Nitrobenzylester dieser Säure wurde als nicht krystallisiertes Öl erhalten.

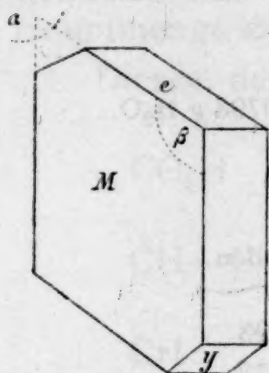
Da krystallisierte Derivate der Säure nicht darzustellen waren, hatte die krystallographische Untersuchung der Säure selber, die recht gut krystallisiert, besonderen Wert. Dieselbe

hat auch die krystallographische Identität der zwei Säuren aus Cinchonin und der synthetisch erhaltenen Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure erwiesen.

Herr Dr. Ippen, Assistent am mineralogischen Institute, dem ich auch an dieser Stelle für seine Unterstützung besten Dank spreche, theilt hierüber mit:

»Krystalle monoklin.

Vorherrschend



$$M = \infty P \infty$$

$$T = \infty P$$

$$c = 0P$$

Dazu tritt noch die abstumpfende Fläche $2P \infty = \gamma$.

Habitus tafelförmig, durch Vorherrschen von $\infty P \infty$ und $0P$ bedingt.

In der Zeichnung ist T , das M abstumpft, weggelassen.

Auslöschung schief $\angle c : c = 30^\circ$.

Winkel		Krystalle der Säure aus Cinchonin	Krystalle der synthetischen Säure	
			1.	2.
Stumpfer \angle	$c : M$	$111^\circ 30' **$	$113^\circ 30' *$	$112^\circ 42' *$
Spitzer \angle	$c : M$	$65^\circ 36' *$	$68^\circ 30' *$	$70^\circ 15' *$
	$\angle \gamma : c$	wegen nicht scharfer		$120^\circ 42' ***$
		Kanten nicht gemessen.		

* Mittel aus zwei Messungen,

** bei allen Messungen gefunden,

*** Mittel aus drei Messungen.

Die Messungen wurden unter einem Mikroskop gemacht, dessen Theilkreis ganze Grade zeigt und mit dem Nonius $1/10^\circ$ abzulesen gestattete.

Zur Kenntnis der Aminosäuren

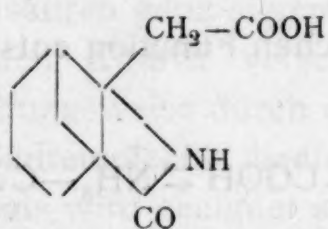
von

Dr. Hans Meyer.

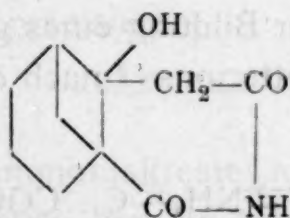
Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1900.)

Beim Studium der Einwirkung von Ammoniak auf das Cantharidin¹ sah ich mich gezwungen, zwischen den beiden Formeln:



und



eines Derivates eine Entscheidung zu treffen.

Da hier die Methode des »Hofmann'schen Abbaues« mit alkalischer Bromlösung im Stiche lässt und eine Abspaltung des Amins ohne Zertrümmerung des Moleküls unausführbar erschien, auch wegen der erforderlichen hohen Temperatur keine absolut zuverlässige Entscheidung bringen konnte,² so musste nach neuen Kriterien gesucht werden.

¹ Siehe die nachfolgende Abhandlung.

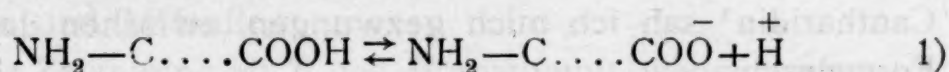
² Vergl. Kwizda, Monatshefte XII, 419.

Einen sicheren Anhaltspunkt zur Diagnose des Vorliegens der betreffenden Atomgruppen liefert nun das Verhalten der Substanzen mit Säureimid-, beziehungsweise Aminosäuren-Charakter gegen verdünntes Alkali, und da die hiebei aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten ein gewisses allgemeineres Interesse beanspruchen dürften, so soll im folgenden etwas eingehender über das Gewonnene berichtet werden.

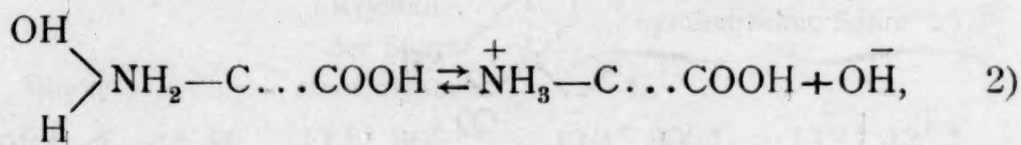
I. Acidimetrie der Aminosäuren.

Die Aminosäuren sind nach Bredigs Definition¹ amphotere Elektrolyte, das sind Stoffe, welche in wässriger Lösung sowohl H^+ , als auch OH^- Ionen abzuspalten, beziehungsweise zu binden vermögen.

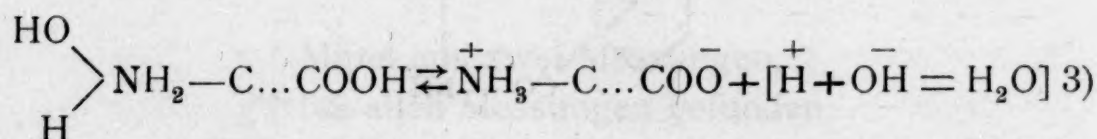
Von den Molekülen jeder Aminosäure wird ein Theil nach dem Säuredissociationsschema:



ein weiterer der basischen Function entsprechend nach



endlich ein dritter unter Bildung eines gleichzeitig positiv und negativ geladenen »Zwitterions«² nach der Gleichung:



in Lösung dissociiert sein.

Das Zwitterion bildet jenen Antheil der Substanz, den wir als »inneres Salz« oder als »betainartig gebunden« zu bezeichnen pflegen.

Mehr oder weniger überwiegt die Säuredissociation bei allen Aminosäuren, und dementsprechend zeigen sie entweder:

¹ Zeitschrift für Elektrochemie, VI, 33 (1899).

² F. W. Küster, Zeitschrift für anorg. Chemie, 13, 136.

entschieden saure oder nahezu oder vollkommen neutrale Reaction, eine alkalisch reagierende Aminosäure ist noch nicht mit Sicherheit beobachtet worden.

Es ist klar, dass wir aus der neutralen Reaction nicht auf eine ausschließlich betainartige Configuration der gelösten Substanz schließen dürfen, mindestens ein Theil wird sich extramolecular neutralisiert haben.¹

Setzen wir Kalilauge oder eine andere starke Base zu der Lösung einer Aminosäure, so wird je nach der Stärke ihrer basischen Function mehr oder weniger weitgehender Rückgang der Dissociation derselben eintreten und der Neutralisationspunkt wird erreicht, wenn die Summe der übrig gebliebenen positiven Reste und der K-Ionen der Zahl der Säureionen gleichgeworden ist. Dabei ist vorausgesetzt, dass die betreffende Aminosäure stark genug ist, um mit HOK neutrale, nicht hydrolytisch zerfallende Salze zu liefern.

Dies trifft für die den Aminosäuren zugrunde liegenden stickstofffreien Carbonsäuren ganz allgemein zu und eine Discussion der durch den Eintritt verschieden substituierter Ammoniakreste, beziehungsweise durch die Lage der Eintrittsstelle innerhalb des Säuremolecüls bedingten Gleichgewichtsänderungen des Systems wird geeignet sein, das verschiedene Verhalten der Aminosäuren bei der acidimetrischen Untersuchung im voraus zu präcisieren.

Der Einfluss des Ammoniakrestes auf den Grad der Acidität der Stammsubstanz muss sich in zweifacher Weise geltend machen.

Erstens wird die Negativität, oder was dasselbe ist, die durch den Dissociationscoefficienten definierte Stärke der Säure durch mittelbare Leitung innerhalb des Molecüls bei der Substitution eines Wasserstoffes durch den N-haltigen Rest verändert.

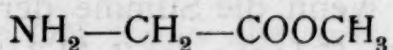
Vorzeichen und Grad der Affinitätsänderung sind bedingt durch den Charakter der an den Stickstoff gebundenen Radicale

¹ Vergl. die Anm. S. 828 von Meyer-Jacobsons Lehrbuch, Bd. I.

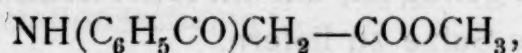
und durch die räumliche Entfernung des Amidorestes vom Carboxylwasserstoffe. Der Stickstoff selbst wird hiebei immer acidificierend wirken.

Ein Urtheil über die Größe des mittelbaren Einflusses kann man natürlich nur bei nichtionischen Reactionen gewinnen, unter Verhältnissen, wo der unmittelbare Einfluss der basischen Ionen des Ammoniumhydroxyds nicht ins Spiel kommt, also z. B. bei der Untersuchung der Stabilität der Ester.

Je negativer der Säurerest ist, umso energischer kann er das positive Alkyl binden, eine Schwächung der Säure bedingt leichteren Zerfall des Esters. So ist der Glycocollester:



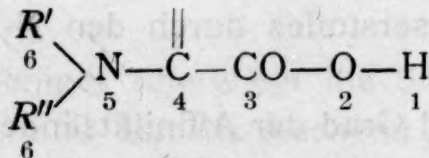
äußerst unbeständig, während der Hippursäureester:



in dessen Amidogruppe der negative Phenylrest den positiven Wasserstoff vertritt, sehr stabil ist. Es wird späterhin noch Gelegenheit gegeben sein, auf diese Verhältnisse näher einzugehen.

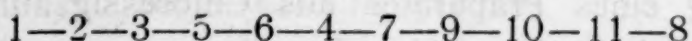
Der unmittelbare Einfluss der Hydroxylionen ist natürlich von der Concentration und Zahl dieser Ionen abhängig, mithin von der durch den Charakter der Substituenten des stickstoffhaltigen Restes bedingten Fähigkeit des N-Atomes fünfwerthig aufzutreten und weiterhin Ionen abzuspalten. Es ist nun evident, dass die mittelbare Beeinflussung des Carboxylwasserstoffes durch die Aminogruppe, in Bezug auf seine mehr oder weniger große Neigung als Ion aufzutreten, relativ gering ist im Vergleiche zu der durch die Wirkung der Hydroxylionen bedingten Verminderung der Acidität.

Denn die geringste Entfernung der Amidogruppe:



vom Carboxylwasserstoff bringt den Stickstoff in die Stelle 5, die Substituenten am Stickstoffe in die Stellung 6. Es wird

daher, wenn wir die von Michael¹ angegebene Scala des mittelbaren und unmittelbaren Einflusses von Atomen einer normalen organischen Verbindung:



acceptieren, der Stickstoff aus der wichtigeren Stellung acidifizierend wirken und sein Einfluss kann aus der minderwichtigen Stelle der Substituenten höchstens übercompensiert, sehr leicht aber auch, durch saure Reste, verstärkt werden.

Im Gegensatze dazu haben auf die Fähigkeit des Stickstoffes in der ionisierbaren pentavalenten Form aufzutreten, die in nächster Entfernung wirkenden Reste aus den Stellungen 2 und 3 den größten Einfluss.

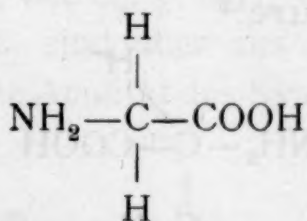
Es wird daher das acidimetrische Verhalten aller Aminosäuren, welches der Summe der mittelbaren und unmittelbaren Beeinflussungen von Carboxyl- und Amidogruppe entspricht, in allererster Linie durch den Charakter der dem Stickstoffe zunächst benachbarten Atome bedingt.

Die Richtigkeit dieses Satzes wird durch die im folgenden gegebene gruppenweise Zusammenstellung der verschiedenen Aminosäuren illustriert.

A. Primäre Aminosäuren.

Die beiden Wasserstoffatome der Aminogruppe verleihen dem Ammoniakreste stark basischen Charakter. Ist nun noch das die NH_2 -Gruppe tragende C-Atom mit positiven Resten verbunden, so zeigen die betreffenden Säuren nur geringe Acidität.

Beispiele.



Glycocoll

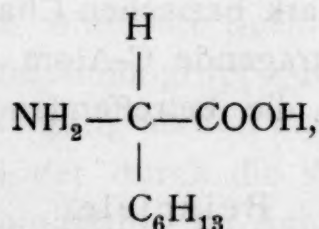
¹ Journ. prakt. Chemie (II) 60, 331 [1899].

- I. 0·408 g in 100 cm^3 Wasser bei 20° gelöst, wurden durch 2 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. Barytlösung neutralisiert. Indicator Phenolphthalein (Präparat von Merck).
- II. 1·245 g eines Präparates aus Chloressigsäure wurden siedend mit 11·5 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. Barythydrat neutralisiert. Beim Erkalten des bedeckten Gefäßes nahm die Färbung der Flüssigkeit sichtlich an Intensität zu. Es wurde nach dem Erkalten auf 20° mit HCl angesäuert und wieder mit Baryt neutralisiert. Verbraucht 9 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
- III. 0·988 g desselben Präparates verbrauchten zur Neutralisation in der Kälte 2·3 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. KOH. Mit weiteren 15 cm^3 KOH 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und siedend zurücktitriert. Verbrauch 3 cm^3 . Nach dem Erkalten weitere 11·9 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. KOH.

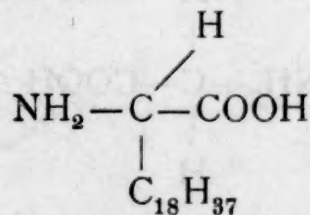
Demnach beträgt die Acidität in Procenten der Carboxylgruppe:

Nach Versuch	I.....	3·6 bei 20° C.,	— bei 100° C.
»	»	II..... 1·6 » 20° »	6·9 » 100° »
»	»	III..... 1·9 » 20° »	8·3 » 100° »

Noch weniger sauer reagieren natürlich Substanzen, in denen entweder eines oder beide Wasserstoffe durch Alkyle substituiert sind, oder wo die Carboxylgruppe durch positive Gruppen von dem 1-Kohlenstoffatome getrennt ist. So reagieren die Aminocaprylsäure:¹



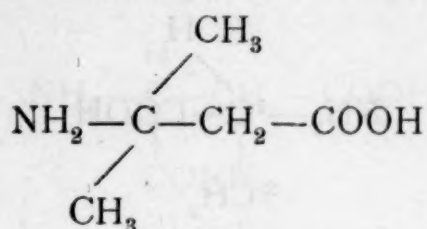
die Aminoarachinsäure:²



¹ Erlenmeyer und Sigel, Ann. 176, 344.

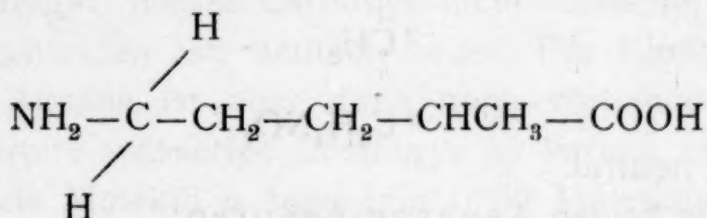
² Tassinari, Ber. 11, 2031.

und die β -Aminoisovaleriansäure:¹



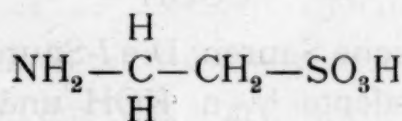
vollkommen neutral.

Auch bei weiterer Entfernung der NH_2 -Gruppe vom Carboxyle, wo nach der landläufigen Ansicht der Einfluss der Aminogruppe auf die Säure geschwächt sein sollte, stellt sich, wie das Beispiel der α -Methylhomopiperidinsäure:²

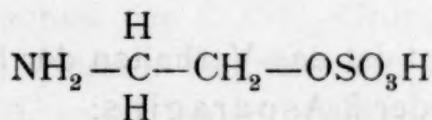


lehrt, Indifferenz gegen die Pflanzenfarbstoffe ein.

Selbst der starke Rest der Schwefelsäure wird durch die »aliphatische« Aminogruppe vollständig abgesättigt, wie dies Erlenmeyer³ beim Taurin:



und Gabriel⁴ bei der Aminoäthylschwefelsäure:



nachgewiesen haben.

Negative Gruppen, wie C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ oder COOH wirken nur aus der Stellung 2, sind aber aus der Stellung 3 bereits vollkommen unfähig, die Acidität des Systemes zu beeinflussen.

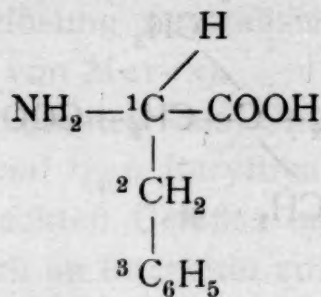
¹ Heintz, Ann. 198, 49.

² Aschan, Ber. 24, 2445.

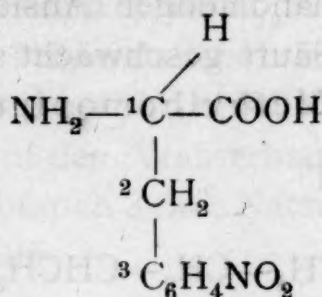
³ Verhandlungen des naturw. Vereines zu Heidelberg, 1867.

⁴ Ber. 21, 2667.

So reagiert die wässrige Lösung des Phenylalanins:¹

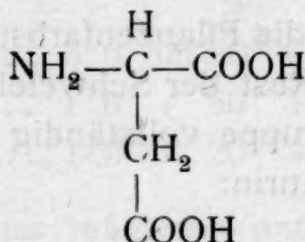


und des Nitrophenylalanins:²



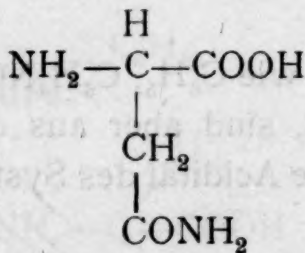
vollkommen neutral.

Auch die beiden Asparaginsäuren:



reagieren als einbasische Säuren. Die *l*-Säure neutralisiert nach Schiff³ 1.02 Äquivalente $\frac{1}{10}$ n. KOH und die *d*-Aminobernsteinsäure von Walden und Lutz⁴ lässt sich mit verdünntem Barytwasser und Phenolphthalein scharf als einbasische Säure titrieren.

Sehr interessant ist das Verhalten der beiden Asparagine, des gewöhnlichen oder β -Asparagins:



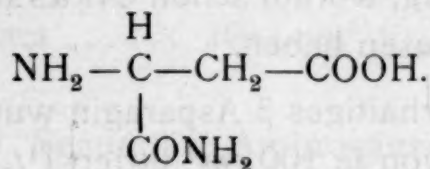
¹ Erlenmeyer und Lipp, Ann. 219, 196.

² Erlenmeyer und Lipp, Ann. 219, 217.

³ Ann. 303, 189.

⁴ Ber. 30, 2796.

und des von Piutti¹ entdeckten α -Asparagins:



In beiden Substanzen lässt sich der acidifizierende Einfluss der CONH_2 -Gruppe deutlich erkennen, und zwar ist α -Asparagin weit saurer als das Isomere.

Wenn aber Hugo Schiff in seiner schönen Abhandlung² »Über Methylenasparagine« schreibt: »Seiner Constitution nach ist α -Asparagin, dessen Carboxyl nicht direct an die Gruppe CHNH_2 gebunden ist, deutlich sauer. Der Einfluss des entfernteren Amides ist aber doch noch vorhanden, denn die concentrirtere wässrige Lösung wird bereits neutral, nachdem auf ein Molekül α -Asparagin 0.63 Moleküle Normalkali verbraucht worden«, so kann ich dieser Erklärungsweise nicht beipflichten.

Das α -Asparagin reagiert nicht deshalb sauer, weil sein Carboxyl nicht direct an die CHNH_2 -Gruppe gebunden ist, denn — wie weiter oben gezeigt wurde — reagieren selbst Körper mit der Kette $\text{NH}_2 - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{COOH}$ (und alle zwischenliegenden Glieder, auch die β -Aminopropionsäure³) neutral, falls in der Nachbarschaft des NH_2 sich keine negativen Substituenten befinden.

Es wird auch nicht der saure Charakter des Asparagins durch die Anwesenheit der CONH_2 -Gruppe abgeschwächt, wie Schiff meint, sondern vielmehr verstärkt, ja die Carbamidgruppe äußert sogar einen stärkeren Einfluss als das Carboxyl, wie aus dem Vergleiche von Asparagin und Asparaginsäure hervorgeht. Dieses anscheinend paradoxe Verhalten wird verständlich, wenn wir bedenken, dass bei der Titration nicht die freie, sondern die durch Alkali neutralisierte Carboxylgruppe vorliegt.

¹ Gazz. chim. ital. 18, 463.

² Ann. 310, 37.

³ Heintz, Ann. 156, 48.

Die Acidität des Asparagins ist in hohem Maße von der Temperatur abhängig, worauf schon Claassen¹ und vor allem Degener² hingewiesen haben.

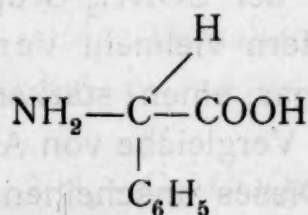
1.5 g krystallwasserhaltiges β -Asparagin wurden in 2 l Wasser gelöst und hievon je 100 cm^3 titriert ($1/200$ n. Lösung).

Es verbrauchten zur Neutralisation bei:

20° C.	...	0.45 cm^3	$1/10$ n. Ba(OH) ₂ ,	entsprechend Carboxyl	9%
29 »	...	0.7	»	»	14
40 »	...	0.8	»	»	16
50 »	...	0.8	»	»	16
60 »	...	1.0	»	»	20
70 »	...	1.1	»	»	22
80 »	...	1.4	»	»	28
90 »	...	1.5	»	»	30
99 »	...	1.5	»	»	30

Um den Einfluss der Concentration zu erfahren, wurden 0.7736 g in 100 cm^3 Wasser gelöst und bei 18° C. und bei Siedetemperatur titriert. Es wurden hiebei 4.5 cm^3 , beziehungsweise 15 cm^3 $1/10$ n. Ba(OH)₂ verbraucht, entsprechend 8.8% und 29.2% gegen 9% und 30% in circa zehnfacher Verdünnung. Der Einfluss der Concentration innerhalb dieser Grenzen ist also nicht erheblich.

Während, wie oben dargelegt wurde, der Phenylrest und das Carboxyl aus der 3-Stellung die Acidität nicht mehr zu beeinflussen vermag, ist die Säure



von Stöckenius³ und Tiemann⁴ mit ausgeprägter Acidität ausgestattet, wie die Titration erwies:

¹ Zeitschrift der Zuckerind. d. D. R. 1894, 692.

² Festschrift der Techn. Hochschule zu Braunschweig, Carolo-Wilhelmina 1897, S. 454.

³ Ber. 11, 2002.

⁴ Ber. 13, 382.

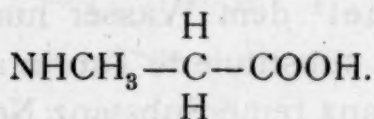
0·2880 g verbrauchten zur Neutralisation $19\cdot3\text{ cm}^3\text{ }1/10\text{ n. KOH}$.

Berechnet $19\cdot1\text{ cm}^3\text{ }1/10\text{ n. KOH}$.

B. Secundäre Aminosäuren.

Der Ersatz des einen Aminowasserstoffes durch Alkyl hat eine Vermehrung des basischen Charakters zur Folge.

Beispiele:



Sarkosin.

0·2366 g in 100 cm^3 Wasser gelöst, verbrauchten zur Neutralisation $0\cdot2\text{ cm}^3\text{ }1/10\text{ n. Ba(OH)}_2$. — In der Siedehitze wurden noch weitere $0\cdot3\text{ cm}^3$ verbraucht.

Dies entspricht in Procenten eines Carboxyls:

bei 20° C. $0\cdot75\%$

gegenüber dem Mittelwerte für Glycocoll $2\cdot3\%$;

bei 100° C. $1\cdot9\%$

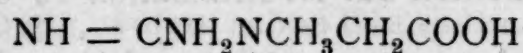
gegenüber dem Mittelwerte für Glycocoll $7\cdot6\%$.

Vom Äthylglycin gibt Heintz¹ sogar an, dass es in wässriger Lösung auf rothes Lackmuspapier schwach bläuend wirke. Bei einer Wiederholung des Versuches, der wichtig erscheint, weil hier vielleicht das einzige Beispiel einer alkalisch reagierenden Aminosäure vorliegen würde, konnte ich indess die Angabe von Heintz nicht bestätigen. Auch gegen Kali und Phenolphthaleïn zeigt die Substanz eine, wenn auch minimale, Acidität.

0·282 g wurden durch $0\cdot05\text{ cm}^3\text{ }1/10\text{ n. KOH}$ neutralisiert.

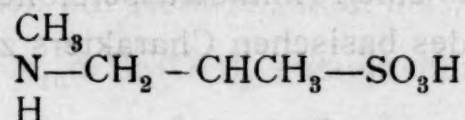
¹ Ann. 128, 38. — Eine ähnliche Beobachtung (Journ. pr. Ch. II, 12, 250) war ich noch nicht zu controlieren in der Lage. Übrigens ist Lackmus, worauf vor kurzem (Ann. 310, 32) auch Schiff wieder aufmerksam machte, bei derartigen Säuren kein verlässlicher Indicator.

Kreatin:



reagiert bei 20° C. neutral. Bei 100° wurden 0.498 g durch 0.1 cm³ 1/10 n. KOH neutralisiert.

β-v-Dimethyltaurin:



ertheilt nach Gabriel¹ dem Wasser nur schwach saure Reaction. Da das nicht substituierte Taurin neutral reagiert, so ist auch hier für die ganz reine Substanz Neutralität zu erwarten.

Tritt ein negativer Substituent, wie Phenyl oder ein Säurerest in die Aminogruppe ein, so wird die Wirkung des Iminowasserstoffes übercompensiert und die resultierende Säure ist daher immer stärker als die stickstofffreie Stammsubstanz.

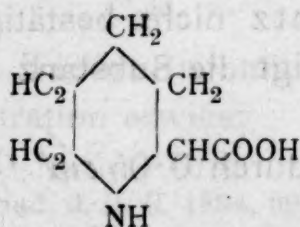
So erklärt sich der scheinbare Widerspruch, den Bredig constatieren zu müssen² glaubte, dass im Phenylglycocoll die Essigsäure durch den Eintritt des »basischen« Anilinrestes um das doppelte verstärkt werde.

Noch stärkere Säuren sind natürlich die Acetursäure und die Hippursäure. Zu den secundären Aminosäuren sind auch die cyklischen Carbonsäuren, welche sich vom Pyrrolidin und Piperidin ableiten, zu zählen.

Wie vorausszusehen, sind diese Säuren alle nahezu oder vollkommen neutral.

Beispiele:

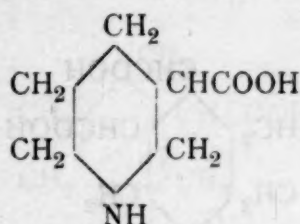
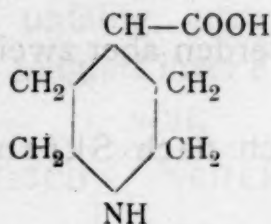
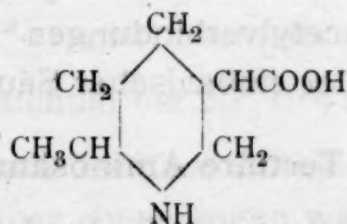
Pipecolinsäure:³



¹ Ber. 22, 2987.

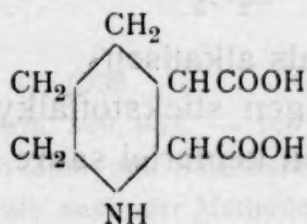
² Zeitschrift für phys. Chemie, 3, 189.

³ Ladenburg, Ber. 24, 640.

Nipecotinsäure:¹Isonipecotinsäure:²und α' -Methylnipecotinsäure:³

hat zuerst Ladenburg mit seinen Schülern untersucht und gefunden, dass nur die concentrirten wässerigen Lösungen dieser Substanzen deutlich sauer reagieren.

Seither hat Willstädter⁴ gezeigt, dass ganz reine Pipicolinsäure auch in concentrirter Lösung vollkommen neutral reagiert und ich kann diese Angabe auch für die Nipecotinsäure bestätigen. Ist die Säure soweit gereinigt, dass sie schwefelsaure Permanganatlösung nur mehr langsam angreift, so ist auch alle Acidität verschwunden.

Die Hexahydrochinolinsäure von Besthorn:⁵

¹ Ladenburg und Karan, Ber. 25, 2773.

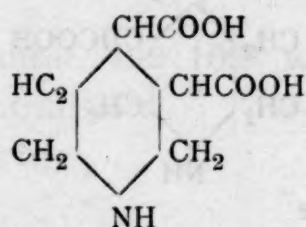
² Ladenburg und Wendler, Ber. 25, 2769.

³ Auerbach, Ber. 25, 3492.

⁴ Ber. 29, 390.

⁵ Ber. 28, 3153.

und die Hexahydrocinchomeronsäure von Königs und Wolff



reagieren einbasisch, werden aber zweibasisch beim Übergange in das Nitrosamin.¹

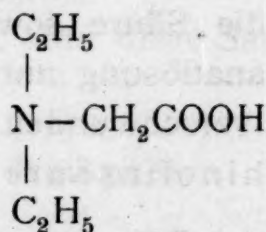
Analog verhält sich nach Skraup² die Cincholoiponsäure.

Cincholoipon³ und Merochinen⁴ geben keine gut charakterisierten Salze mit Metalloxyden, dagegen besitzen die Nitroso- und Acetylverbindungen derselben den ausgesprochenen Charakter einbasischer Säuren.

C. Tertiäre Aminosäuren.

Sind beide Amidwasserstoffe durch positive Reste substituiert, so entstehen Substanzen ohne merklichen Säurecharakter; immerhin mag gelegentlich in ähnlicher Weise wie bei den Nitrilbasen⁵ die Fähigkeit zur Bildung von fünfwertigem Stickstoff, etwa aus sterischen Gründen, verringert sein.

So reagiert,⁶ im Gegensatze zu dem neutralen Äthylglycin, das Diäthylglycocoll:



»eher schwach sauer als alkalisch«.

Die hierhergehörigen stickstoffalkylierten Pyrrolidin- und Piperidinderivate zeigen keinerlei saure Eigenschaften.

¹ Ber. 29, 2189.

² Monatshefte für Chemie, VIII, 825.

³ A. a. O. IX, 825.

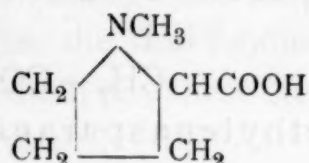
⁴ Königs, Ber. 27, 905.

⁵ Ostwald, Journal für prakt. Chemie, II, 33, 360.

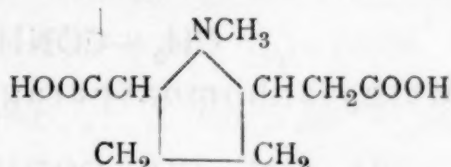
⁶ Heintz, Ann. 140, 219.

Beispiele.

Hygrinsäure:



ist nach den Versuchen von Liebermann und Kühling¹ der Salzbildung mit Basen unfähig, auch die von Willstädter titrierte² Tropinsäure reagiert ihrer Formel:³



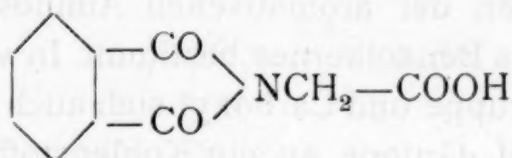
gemäß als einbasische Säure.

Das Arekaidin⁴ reagiert ebenfalls nahezu neutral:

0.482 g verbrauchten bei 20° 0.4 cm³ 1/10 n. KOH.

Auf die Frage nach der Constitution dieser Substanz wird weiter unten noch näher eingegangen werden.

Tertiäre Aminosäuren mit negativen Substituenten sind natürlich starke Säuren, so ist beispielsweise die Phtaloyl-aminoessigsäure:



nach Ostwalds Messungen der Hippursäure an Acidität überlegen⁵ und ebenso lassen sich die mit der negativen Methylen-Gruppe beladenen Asparagine von Schiff:

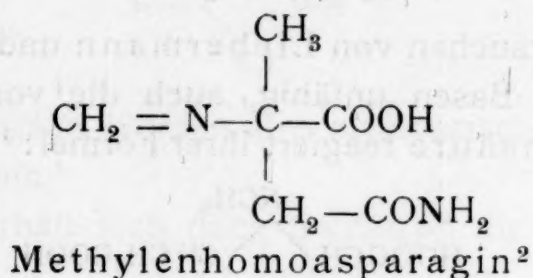
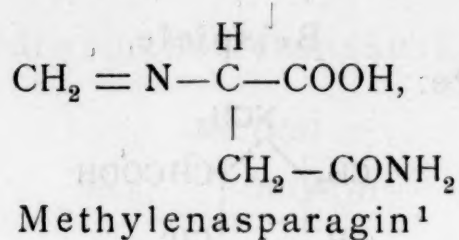
¹ Ber. 24, 412.

² Ber. 28, 3278.

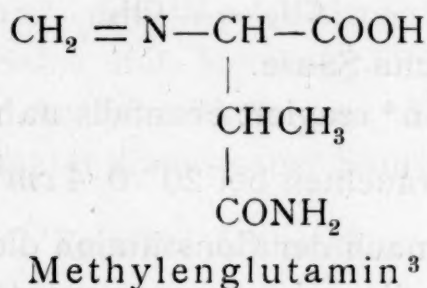
³ Willstädter, Ber. 31, 1536.

⁴ Jahns, Arch. f. Pharm. 229, 683. — Ich habe die Substanz durch Reduction von Trigonellin mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Das Trigonellin erhält man weit bequemer als nach der Methode von Hantzsch (Behandeln von nicotinsaurem Kali mit Jodmethyl, Verwandeln in das Chlormethylat mit Chlorsilber, Extraction mit Chloroform etc.) durch Erhitzen von freier Nicotinsäure mit Jodmethyl auf 150° und Schütteln des in Wasser gelösten Reaction-productes mit Silberoxyd. Das Filtrat wird mit H₂S behandelt, zur Trockene gedampft und nochmals aus wenig Wasser umkrystallisiert.

⁵ Zeitschrift für physik. Chemie, 3, 190.



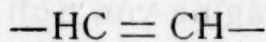
und



als einbasische Säuren titrieren.

D. Aromatische Aminosäuren.

Das Verhalten der aromatischen Aminosäuren ist durch den Charakter des Benzolkernes bestimmt. In welcher relativen Stellung Amidogruppe und Carboxyl sich auch befinden mögen, immer ist die NH_2 -Gruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden, welches seinerseits eine doppelte Bindung besitzt. Auf den stark acidifizierenden Einfluss der Gruppe



ist schon wiederholt hingewiesen worden; zuerst wohl von Ostwald,⁴ dann von Marckwald,⁵ Ernest Charon⁶ und namentlich auch von Henrich.⁷

¹ Ann. 310, 32.

² A. a. O. 39.

³ A. a. O. 43.

⁴ Zeitschrift phys. Ch. 3, 170, 241, 369.

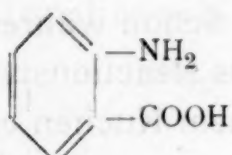
⁵ Ann. 279, 9. — Ber. 28, 1501.

⁶ Thèse Gauthier-Villars, 1898. — Compt. Rend., Bd. 128, 736.

⁷ Ber. 31, 2103. — Monatshefte, XVIII, 155; XX, 544.

Die in 1., 2. befindliche stark negative Gruppe paralysiert nun die Wirkung der Aminowasserstoffe so vollständig, dass, wie der Versuch zeigte, die drei isomeren Aminobenzoessäuren ein ganzes Molekül Alkali zu ihrer Neutralisation benöthigen.

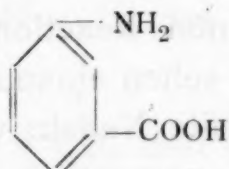
1. Anthranilsäure:



0.487 g verbrauchten $35.8 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$.

Berechnet $35.5 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$.

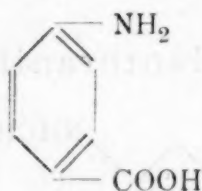
2. Metaaminobenzoessäure:



0.243 g verbrauchten $17.7 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$.

Berechnet $17.7 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$.

3. Paraaminobenzoessäure:



0.482 g verbrauchten $35.2 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$.

Berechnet $35.15 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$.

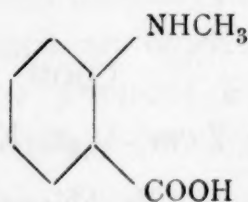
Um den etwaigen Einfluss einer den Amidorest substituierenden Alkylgruppe kennen zu lernen, habe ich mir Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl-, Isobutyl- und Isoamylanthranilsäure bereitet.

Diese Substanzen, von denen nur die Methylantrhanilsäure sich in der Literatur verzeichnet findet, nach der üblichen Methode mittels alkoholischen Kalis und Jodalkyl darzustellen, gelingt nicht in befriedigender Weise. Die Ausbeute beträgt kaum mehr als 10 bis 20% an dem reinen Derivate; nebenbei wird etwas Carboxylester und viel tertiäre Säure gebildet, ein

Theil der Anthranilsäure wird zurückgewonnen. Es hat sich nun gezeigt, dass man die homologen Anthranilsäuren in ausgezeichneter Ausbeute und gleich nahezu rein erhält, wenn man anthranilsaures Kali in der zehnfachen Menge Wassers gelöst, mit der berechneten Menge Jodalkyl einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Schon während des Kochens scheidet sich die Hauptmenge des Reactionsproductes als helles Öl ab, das beim Erkalten zu einem Kuchen erstarrt, während sich der Rest in langen, fluorescierenden Nadeln in der Flüssigkeit ausscheidet.

Das Rohproduct wird in nicht zu wenig heißem Alkohol gelöst und vorsichtig bis zur Trübung mit warmem Wasser versetzt. Nach dem Erkalten ist dann die Lösung mit langen Nadeln des analysenreinen Reactionsproductes erfüllt. Die untersuchten Substanzen sehen einander alle sehr ähnlich. Sie bilden langgestreckte, breite Nadeln von bläulichem Flächenschimmer. Ihre Lösungen, namentlich in Alkalien, fluorescieren wunderschön blau. In Alkohol und Äther sind sie sehr leicht, in Wasser fast gar nicht löslich. In reinem Zustande farblos und geruchlos, werden sie beim längeren Aufbewahren eigenthümlich gelbgrau.

Methylanthranilsäure:



Dieselbe ist schon durch das D. R. P. 79404 der Actiengesellschaft für Anilinfabr. Berlin¹ bekannt. Von Zacharias² wurde sie als Nebenproduct aus *o*-Nitrosomethylaminobenzoesäureester durch Erhitzen mit NH₃ erhalten. Der Schmelzpunkt meines Productes lag bei 178° C. (Fortmann³ 179°, Act. für Anil. Berl.: 177·5°).

¹ Patentblatt 16, 195.

² Journal für prakt. Chemie, [2] 43, 449.

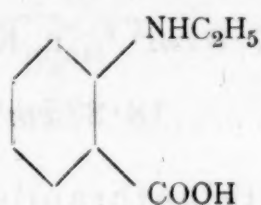
³ Journal für prakt. Chemie, [2] 47, 400.

Die Titration ergab:

0.302 g verbrauchten zur Neutralisation $19.2 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$.

Berechnet $20.0 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$.

Äthylanthranilsäure:



Diese Substanz schmilzt bei 152 bis 153° C. (uncorr.) Farblose, lange Nadeln.

Eine Elementaranalyse bewies die Reinheit des untersuchten Präparates.

0.1519 g gaben 0.3646 g CO_2 und 0.0964 g H_2O .

In 100 Theilen:

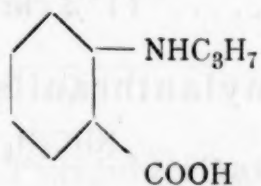
	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$	Gefunden
C	65.5	65.5
H	6.7	7.05

Resultat der Titration:

0.1964 g verbrauchten $11.9 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$.

Berechnet $12.66 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$.

n-Propylanthranilsäure:



Die Substanz bildet auch im reinsten Zustande etwas grünstichige, platte Nadeln. Schmelzpunkt 110° C. (uncorr.)

Stickstoffbestimmung:

0.250 g gaben bei $t = 20^\circ \text{C}$. und $b = 752 \text{ mm}$ Druck 17.4 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

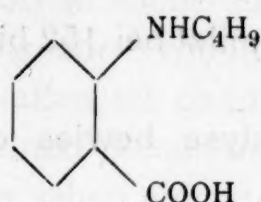
	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N$	Gefunden
N	7.82	7.85

Die Titration ergab:

0.328 g verbrauchten $17.8 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}n$. KOH.

Berechnet $18.32 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}n$. KOH.

Isobutylanthranilsäure:



Schmelzpunkt 84°C . (uncorr.) Lange, farblose Nadeln.

Die Analyse ergab:

0.256 g gaben 0.6432 g CO_2 und 0.186 g H_2O .

In 100 Theilen:

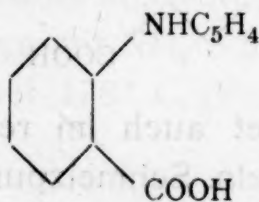
	Berechnet für $C_{11}H_{15}O_2N$	Gefunden
C	68.4	68.5
H	7.8	8.07

Die Titration ergab:

0.218 g verbrauchten $10.4 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}n$. KOH.

Berechnet $11.3 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}n$. KOH.

Isoamylanthranilsäure:



Schmelzpunkt 68 bis 70°C . (uncorr.) Lange, farblose Nadeln. Nur durch wiederholtes Umkrystallisieren kann die Substanz von dem anhaftenden »Amylgeruche« befreit werden.

Die Elementaranalyse lieferte nachfolgende Zahlen:

0.2012 g gaben 0.5133 g CO₂ und 0.1468 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₂H₁₇O₂N</u>	<u>Gefunden</u>
C	69.6	69.58
H	8.2	8.11

Titration:

0.228 g verbrauchten zur Neutralisation 10.4 cm³ 1/10n. KOH.

Berechnet 11.0 cm³ 1/10n. KOH.

Nach den gegebenen Daten zeigt sich demnach in allen Fällen eine durch das Alkyl bedingte, allerdings recht kleine Abschwächung der Acidität. Dieselbe beträgt für

Methyl	4	%
Äthyl	6	
<i>n</i> -Propyl	3	
<i>i</i> -Butyl	7.5	
<i>i</i> -Amyl	5.5	

des für COOH berechneten Wertes. Die Titrationsen wurden mit einer wiederholt controlierten 1/10n. Kalilauge bei Zimmertemperatur durchgeführt.

E. Pyridinderivate

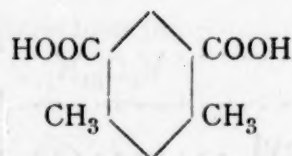
(Pyridin-, Chinolin- und Isochinolincarbonsäuren).

Wie wohl nicht anders zu erwarten, ist in keiner der drei relativen Lagen von Stickstoff und Carboxyl eine Abschwächung des sauren Charakters zu constatieren, wie folgende Tabelle ergibt:

Stellung	Name der Säure	Substanz- menge Gramm	Verbrauchte	Berechnete
			Kubikcentimeter $\frac{1}{10}$ n. KOH	
Py α	Picolinsäure	0·2900	23·6	23·6
β	Nicotinsäure	0·3410	27·7	27·73
γ	Isonicotinsäure	0·2180	17·8	17·73
γ	Cinchoninsäure	0·5740	32·3	33·16
$\alpha\beta$	Chinolinsäure	0·3112	37·5	37·26
$\beta\gamma$	Cinchomeronsäure	0·3784	45·8	45·3
$\beta\gamma$	Papaverinsäure	0·2106	14·5	14·54
$\alpha'\beta$	Isocinchomeronsäure	0·1890	22·5	22·6
$\alpha\beta\gamma$	Pyridintricarbonsäure	0·1012	14·5	14·4

Da bekanntlich¹ der basische Charakter der Pyridinderivate durch den Eintritt von Methyl in den Kern erhöht werden kann, mussten auch homologe Säuren untersucht werden.

Lutidindicarbonsäure:



Die nach Schiff und Prosio² dargestellte Substanz wurde wiederholt aus viel siedendem Wasser umkrystallisiert.

0·214g bei 120° zur Gewichtsconstanz getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation 22·0 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. KOH.

Berechnet 22·1 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. KOH.

α' -Methylpicolinsäure.

Diese, seither auf gleiche Weise von Ladenburg und Scholtze³ und Pinner⁴ aus der Fraction 145 bis 150° des

¹ Walker, Z. f. phys. Chem., 4, 340.

² Gaz. chim. ital. 25, II, 77.

³ Ber. 33, 1081.

⁴ Ber. 33, 1225.

Theerlutidins durch gelinde Oxydation erhaltene Säure wurde zweimal über das Kupfersalz gereinigt und dann nach Pinner's Angabe durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol von den letzten Spuren Nicotinsäure getrennt.

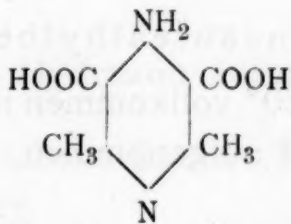
0.328 g der wasserfreien Säure wurden durch 23.9 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. KOH neutralisiert.

Berechnet 24.0 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. KOH.

Demnach hat der Eintritt von Methyl die Basicität der Pyridincarbonsäuren nicht vermindert.¹

Aminopyridincarbonsäuren.

Von den zehn theoretisch möglichen Aminopyridincarbonsäuren sind erst drei bekannt: die α -Amino- β' -Carbonsäure von Marckwald,² die α -Amino- β -Carbonsäure von Philips³ und die β -Amino- γ -Carbonsäure von Blumenfeld.⁴ Die beiden ersteren wurden der Titration unterworfen und gaben die für ein Äquivalent Kaliverbrauch berechneten Zahlen. Es ist aber beabsichtigt, die Untersuchung auch auf die übrigen Aminosäuren auszudehnen, denn die eigenartigen Verhältnisse des Pyridinmoleküles lassen es denkbar erscheinen, dass unter gewissen Umständen, etwa aus der γ -Stellung, die Aminogruppe anders wirksam auftritt, als aus der α - oder β -Stellung. Gibt doch auch Marckwald an,⁵ dass die »sauren« Salze der Säure



neutral reagieren.

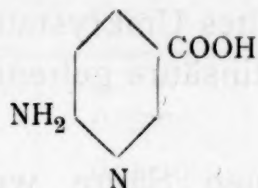
¹ Vergl. Ostwald, Z. f. phys. Chem., 3, 391.

² Ber. 27, 1319.

³ Ann. 288, 262.

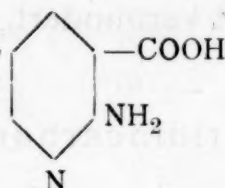
⁴ Monatshefte für Chemie, XVI, 702.

⁵ Ber. 27, 1323.

Titration der α -Amino- β' -Pyridincarbonsäure:

0.312 g verbrauchten zur Neutralisation $22.6 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$.

Berechnet $22.6 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$.

Titration der α -Amino- β -Pyridincarbonsäure:

0.228 g verbrauchten zur Neutralisation $16.4 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$.

Berechnet $16.5 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$.

F. Betaine.

Es wurde eine Anzahl Betaine untersucht, weil hier, wo die größtmögliche Basicität realisiert ist, vielleicht ein alkalisch reagierender Körper angetroffen werden konnte.

Da dies nun nicht der Fall ist, ist a fortiori die Möglichkeit der Existenz einer alkalisch reagierenden Aminosäure mit nicht-quaternärer Kohlenstoff—Stickstoffbindung als außerordentlich gering zu betrachten.

Picolinsäureäthylbetain.¹

0.388 g reagierten bei 20° vollkommen neutral. Bei 100° wurde $0.1 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$ aufgenommen.

Nicotinsäuremethylbetain²

reagiert nach Hantzsch neutral. — Auch diese Substanz nimmt, wie wohl alle Betaine, beim Erhitzen eine sehr geringe

¹ Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, XV, 170.

² Ber. 19, 33.

Kalimenge (gefunden für 9·281 g 0·05 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. KOH) auf, die in der Kälte wieder abgespalten wird.

Apophyllensäure.

- I. 0·2464 g eines Präparates aus Cotarnin verbrauchten 13·6 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. KOH.

Berechnet für ein Carboxyl. . . 13·61 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. KOH.

- II. 0·2654 g eines synthetischen Productes neutralisierten 14·4 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Berechnet für 1 COOH. . . . 14·66 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Die Apophyllensäure reagiert also vollkommen als einbasische Säure.¹

Betain aus Schlempe.

Die freie »Base« reagiert bei 20° vollkommen neutral. Bei 100° wurden von 0·472 g noch nicht 0·1 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. KOH aufgenommen. Das HCl-Salz ergab:

0·480 g verbrauchten 30·4 statt 31·2 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. KOH.

Die neutrale Reaction der Lösungen von Pyridinbetain,² Cinchoninsäuremethylbetain,³ Paraoxycinchoninsäuremethylbetain⁴ und Cinchoninsäurebenzylbetain⁵ wurde von ihren Entdeckern ausdrücklich constatirt.

Cinchomeronsäureäthylbetain hat Blumenfeld⁶ als einbasische Säure titriert.

G. Hydrazonsäuren.

Die beiden untersuchten Säuren ließen sich, wie zu erwarten war, glatt titrieren.

¹ Vergl. v. Gerichten, Ann. 210, 85.

² v. Gerichten, Ber. 15, 1251.

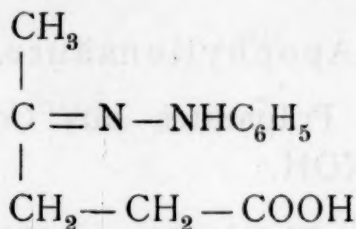
³ Claus, Ann. 270, 348.

⁴ Claus, Ann. 282, 96.

⁵ Claus und Muchall, Ber. 18, 305.

⁶ Monatshefte für Chemie, XVI, 689.

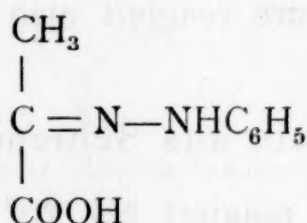
Laevulinsäurephenylhydrazon:



0.442 g verbrauchten $24.7 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. Ba(OH)}_2$.

Berechnet... $24.86 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. Ba(OH)}_2$.

Brenztraubensäurephenylhydrazon:



0.304 g verbrauchten $17.0 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$.

Berechnet..... $17.1 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$.

Allgemeine Bemerkungen.

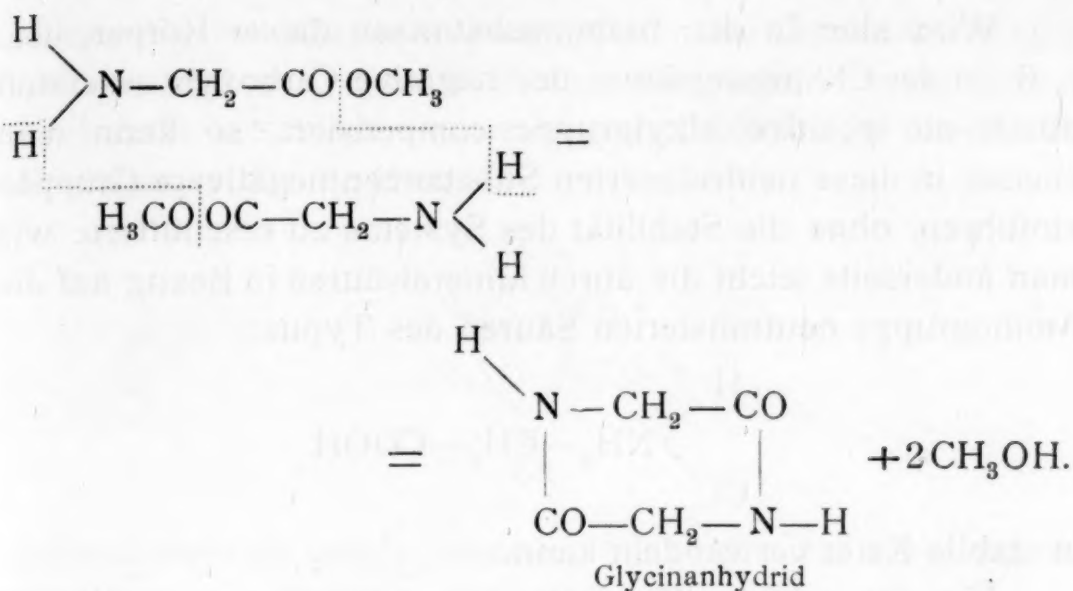
Die oben dargelegten Gründe für die jeweiligen Aciditätsverhältnisse der Aminosäuren lassen sich in verschiedentlichen Fällen auch zur Erklärung anderer Erscheinungen heranziehen.

So zeigen Acidität der Aminosäuren und Stabilität ihrer Ester vollständigen Parallelismus.

Die neutralen oder nur schwach sauren, gesättigten Aminosäuren, sowie die Carbonsäuren des Piperidins und Pyrrolidins sind äußerst unbeständig.

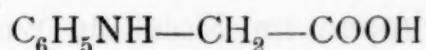
Sie verhalten sich eben wie ein Gemisch von Säureester und Ammoniumbase, reagieren daher auch in ganz analoger Weise; entweder so, dass Verseifung zu dem Ammoniumsalze eintritt, oder so, dass unter Abspaltung von Alkohol ein Säureamid entsteht.

Auf letztere Weise entstehen z. B. aus den Aminosäuren der Fettreihe die sogenannten Anhydride:



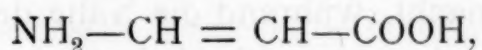
Natürlich sind auch Zwischenproducte dieser Reaction denkbar. Bei den Aminosäuren mit herabgesetzter Basicität wird man zwei Classen zu unterscheiden haben.

Die erste, wo wie z. B. bei der Hippursäure:



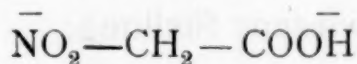
der saure Substituent seine Wirkung ausschließlich auf den Aminorest ausübt: Die Substanzen dieser Gruppe sind stabile Säuren, welche auch stabile Ester liefern.

Die ungesättigten Aminosäuren anderseits, welche die Doppelbindung in $\alpha\beta$ -Stellung zum Carboxyl haben, z. B.

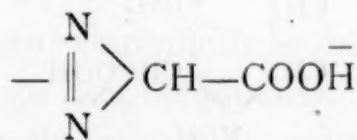


sind als solche äußerst unbeständig oder überhaupt nicht existenzfähig, liefern aber stabile Ester.

Hier ist ein Kohlenstoffatom stärker als den Affinitätsverhältnissen dieses Elementes entspricht, mit negativen Gruppen beladen und daher tritt bei solchen ungesättigten Säuren ebenso wie bei der Nitroessigsäure:

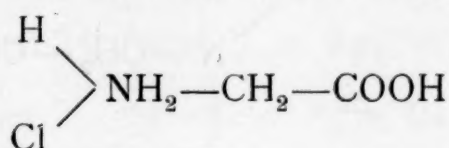


oder der Diazoessigsäure



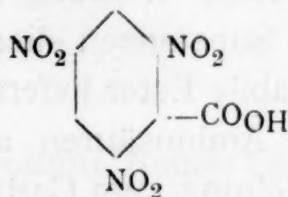
Kohlensäureabspaltung ein.

Wird aber in den Stammsubstanzen dieser Körper, also z. B. in der Chloressigsäure, der negative Carboxylwasserstoff durch die positive Alkylgruppe kompensiert, so kann man ebenso in diese neutralisierten Substanzen negativere Gruppen einführen, ohne die Stabilität des Systems zu erschüttern, wie man andererseits leicht die durch Mineralsäuren in Bezug auf die Aminogruppe neutralisierten Säuren des Typus:



in stabile Ester verwandeln kann.

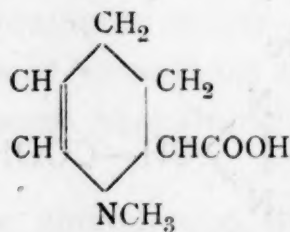
Für die größere Stabilität der ungesättigten cyclischen Gebilde, also z. B. der Benzol- und Pyridincarbonsäuren, liefert die Thiele'sche Theorie der gegenseitigen Neutralisation der conjugierten Doppelbindungen eine ausreichende Erklärung. Es ist übrigens auch hier zu beobachten, dass eine Anhäufung stark negativer Gruppen im Moleküle wie in der schon in wässriger Lösung zersetzlichen Trinitrobenzoesäure:



sich bemerkbar macht, während die Nähe des acidificierenden Stickstoffes die leichte Abspaltbarkeit der in α -Stellung befindlichen Carboxylgruppen im Pyridin bedingt.

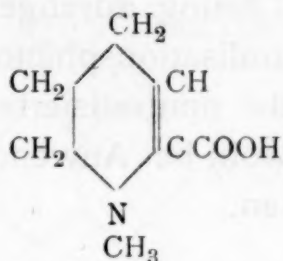
Die angeführten Gesetzmäßigkeiten lassen sich auch für Constitutionsbestimmungen verwerten.

So lässt sich z. B. mit Sicherheit behaupten, dass die von Jahns¹ dem Arekaidin zugetheilte Formel einer Tetrahydro-*n*-Methylnicotinsäure in Bezug auf die von demselben der Doppelbindung zugewiesene Stellung:

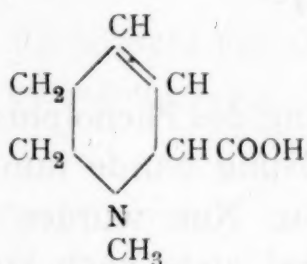


¹ Archiv f. Pharm. 229, 683.

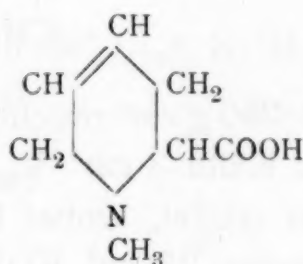
kaum die richtige sein kann, denn das Arekaidin reagiert neutral, während eine Substanz mit negativ substituiertem Stickstoffe entschieden sauer reagieren müsste. Da die gleichen Erwägungen für die Formel



geltend gemacht werden können, bleibt für das Arekaidin nur die Wahl zwischen



und



Versuche, auch hier eine Entscheidung zu bringen, sind im Gange.

Noch ein Wort über die beobachtete starke Zunahme der Acidität der Aminosäuren mit der Temperatur.

Dieselbe lässt sich keinesfalls mit einer durch die vergrößerte Dissociation der Säure bedingten Zunahme der H-Ionenzahl allein erklären, da die gefundenen Werte weit über das Maß einer nach den bisherigen Beobachtungen möglichen Zunahme hinausgehen. Vielmehr ist jedenfalls ein Hauptfactor dieser Erscheinung die mit zunehmender Temperatur rasch abnehmende Fähigkeit des Stickstoffes in der pentavalenten Form aufzutreten.

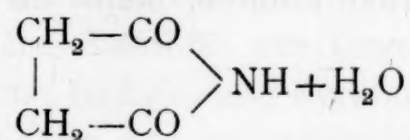
II. Acidimetrie der Säureimide.

Alle untersuchten Säureimide — es wurden substituierte und nichtsubstituierte Repräsentanten der Fettreihe, sowie aromatische und Pyridinderivate ausgewählt — zeigten bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ n. KOH- oder $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung das gleiche

Verhalten: Sie wurden bei Siedehitze rasch, bei Zimmertemperatur langsam, aber ebenso vollständig schon durch äquimolekulare Mengen Alkali glatt verseift. Die Titration dieser Substanzen — je nach der Löslichkeit in wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösung durchgeführt — bietet das Bild eines »verzögerten Neutralisationsphänomens«.

Als Indicator diente neutralisierte Phenolphthaleinlösung. Die Resultate waren sowohl bei Anwendung von Kalilauge, als mit Barythydrat dieselben.

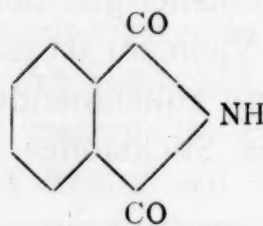
1. Succinimid:



0.350 g verbrauchten zur Rothfärbung des Phenolphthaleins in der Kälte 3 cm^3 $\frac{1}{10}\text{n}$. KOH. Die Lösung wurde nun zum Sieden erhitzt, wobei Entfärbung eintrat. Nun wurden noch successive 27 cm^3 KOH zugefügt, wobei stets nach kurzem Schütteln die Röthung verschwand. Ein weiterer Zusatz von 0.5 cm^3 verursachte bleibende Färbung, die nach 12 Stunden noch nicht verblasst war.

Berechnet	29.9 cm^3 ,
gefunden	30.0

2. Phtalimid:

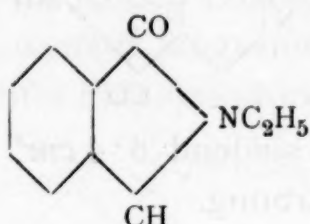


Das in wässrigem Alkohol aufgelöste Phtalimid (0.291 g) nahm direct in der Kälte 4 cm^3 $\frac{1}{10}\text{n}$. Ba(OH)₂ auf. Weitere 19 cm^3 verschwanden rasch bei mäßigem Erwärmen. Der letzte Zusatz von 0.5 cm^3 verschwand noch innerhalb einer Minute. Weitere 0.3 cm^3 verursachten intensive Rothfärbung, die nach 24 Stunden, während welcher Zeit das Kölbchen

bedeckt gestanden hatte, durch $0.1 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. HCC}$ zum Verschwinden gebracht wurde.

Berechnet 19.8 cm^3 ,
 gefunden 19.7

3. Äthylphthalimid:

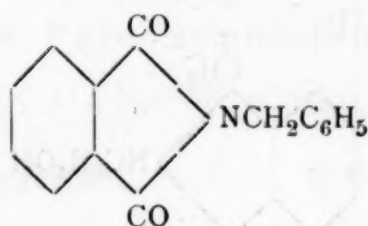


ließ sich bei Siedehitze innerhalb weniger Minuten austitrieren.

0.2604 g neutralisierten $15.0 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$.

Verbraucht von 0.322 g $20.3 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$,
 berechnet 21.6 » »

4. Benzilphthalimid:

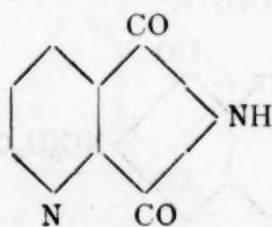


Die in wässrigem Alkohol suspendierte Substanz ließ sich siedend in wenigen Minuten titrieren, wobei sie successive in Lösung gieng.

0.3155 g verbrauchten bis zur bleibenden Röthung $13.55 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$.

Berechnet $13.31 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. KOH}$.

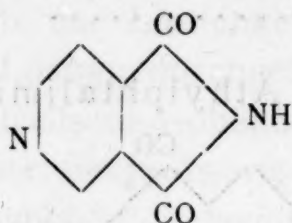
5. Chinolinsäureimid:



Die ersten 16 cm^3 ve schwanden sehr rasch. Die zuletzt nach Zusatz von 0.3 cm^3 entstandene Rothfärbung war nach

vierstündigem Erhitzen der Lösung auf dem Wasserbade noch nicht verschwunden.

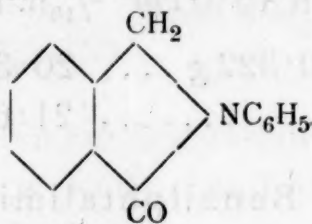
6. Cinchomeronsäureimid:



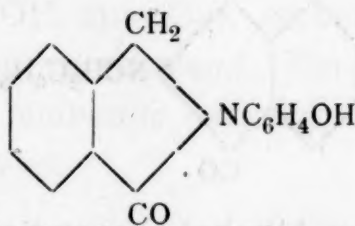
0.128 g verbrauchten siedend 8.4 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bis zur bleibenden Rothfärbung.

Berechnet.... 8.65 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

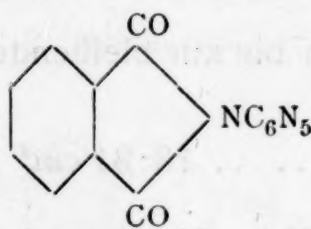
Dass Phtalidanil:



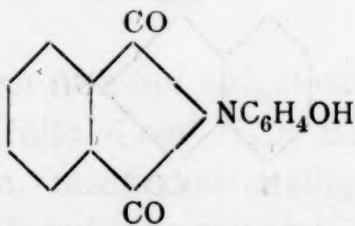
und Oxyphthalidanil:



selbst durch kochendes alkoholisches Kali nicht verändert werden, habe ich gelegentlich¹ mitgetheilt. Phtalanil:



dagegen und Oxyphthalanil:



lassen sich glatt verseifen.

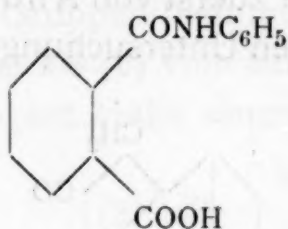
¹ Monatshefte für Chemie, XX, 364.

7. Phtalanil:

0·405 g verbrauchten mit $\frac{1}{10}$ n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ titriert, $18\cdot9 \text{ cm}^3$.

Berechnet..... $18\cdot2 \text{ cm}^3$.

Die Titration der siedenden Lösung verlief recht glatt und rasch, aber immerhin weitaus langsamer als diejenige von zur Gegenprobe untersuchter Phtalanilsäure:



welche ergab:

Verbraucht für 0·428 g.... 18 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$,
berechnet $17\cdot99$ » »

8. Paraoxyphthalanil:

0·192 g verbrauchten $9\cdot4 \text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

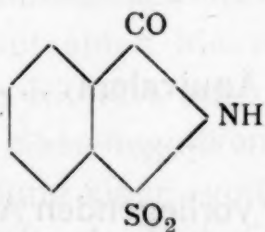
Berechnet..... $8\cdot0 \text{ cm}^3$.

Das Plus ist auf Rechnung des phenolischen Hydroxyls zu setzen. Auch die Paraoxybenzoesäure zeigt ein etwas vergrößertes Neutralisationsvermögen.

0·566 g verbrauchten 43 cm^3 $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Berechnet..... 41 cm^3 .

9. Saccharin (Orthobenzoesäuresulfinid):



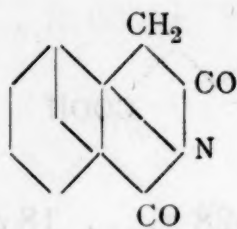
Das Saccharin verhält sich insoferne etwas anders als die Carbonsäureimide, als es direct und sofort schon in der Kälte ein Molekül Alkali verbraucht.

0·593 g verbrauchten zur Neutralisation $31\cdot8\text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{n. Ba(OH)}_2$.

Berechnet..... $32\cdot2\text{ cm}^3$.

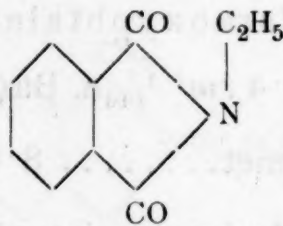
Wahrscheinlich findet hier keine Aufspaltung zum Salze der Amidosäure, sondern Ersatz des Imidwasserstoffes durch das Alkali statt.

Den Übergang von den Säureimiden zu den Amidosäuren bildet eine Substanz, die zuerst von Anderlini¹ erhalten wurde und welcher nach meinen Untersuchungen² höchstwahrscheinlich die Constitution:



besitzt.

Hier ist, im Gegensatze z. B. zum Äthylphthalimid:



die dritte Valenz des Stickstoffes an ein Kohlenstoffatom jenes Ringes gebunden, welcher den Ammoniakrest enthält.

Dadurch ist die Spaltbarkeit aufgehoben, und so zeigt denn auch das Dehydrocantharidinimid bei der Titration ein durchaus anderes Verhalten wie die substituierten Dicarbonsäureimide:

0·2404 g neutralisierten in der Kälte 2 cm^3 , siedend noch weitere $3\cdot7\text{ cm}^3$.

Berechnet für ein Äquivalent..... $13\cdot6\text{ Ba(OH)}_2$.

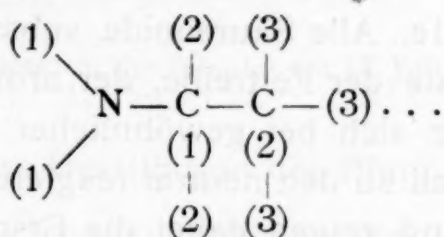
Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich kurz in folgende Punkte zusammenfassen:

¹ Gaz. chim. ital. 23, I, 126 [1893].

² Siehe die folgende Mittheilung.

1. Die Größe der Acidität der verschiedenen Gruppen von Aminosäuren, gemessen an der Menge Alkali, welche ein Äquivalent der Säure zu ihrer Neutralisation bedarf, schwankt zwischen 0 und 1; alkalisch reagierende Aminosäuren sind nicht mit Sicherheit bekannt und ist die Existenz derselben aus theoretischen Gründen unwahrscheinlich.

Das Verhalten der einzelnen Säuren wird ausschließlich durch den elektrochemischen Charakter der dem Aminstickstoffe zunächst befindlichen Gruppen bedingt. Gruppen, welche sich in größerer Entfernung als (2) vom Stickstoffe befinden, üben nur mehr in sehr geringem Maße einen Einfluss auf die Stärke der Aminosäure aus.



Aminosäuren, welche in (1) und (2) ausschließlich positive Gruppen tragen, sind durchwegs neutral oder äußerst schwach sauer (primäre und alkylsubstituierte Aminosäuren der Fettreihe, Piperidin- und Pyrrolidincarbonsäuren, Betaine). Aminosäuren, welche in einer der (1)-Stellungen einen sauren Substituenten tragen, sind unbedingt echte Säuren, welche ein volles Äquivalent Base zu neutralisieren vermögen. In diese Gruppe gehören: Die am Stickstoffe durch einen Säurerest oder Methylen substituierten Aminofettsäuren, die aromatischen Carbonsäuren und die Pyridin-(Chinolin-, Isochinolin-)Derivate. Der Säurecharakter der beiden letzteren Classen wird durch die negative Natur der doppelten Bindungen bedingt. Substitution des einen Aminowasserstoffes in aromatischen Aminosäuren durch Alkyle übt einen kleinen, aber merklichen, die Acidität herabsetzenden Einfluss aus.

Substitution durch einen negativen Rest in einer (2)-Stellung führt entweder zur Bildung einer »vollkommenen« Säure (Substituent: C_6H_5) oder, falls der Substituent nur sehr schwach sauer ist (Substituent: $CONH_2$), zu Substanzen, die nur einen Bruchtheil eines Äquivalentes Alkali zu neutralisieren vermögen (α -Phenylglycin, Asparagine).

Die Stabilität der Aminosäureester ist ihrer Acidität reciprok. Man kann darnach unterscheiden: *a)* Aminosäuren ohne ausgesprochenen Säurecharakter; diese sind selbst beständig, bilden aber sehr labile Ester (intermolekulare Säureamidbildung bei den Glycinen); — *b)* Aminosäuren, deren basische Function durch negative Substituenten am Stickstoffe paralytisch ist; diese sind beständig und bilden stabile Ester (Acetursäure); — *c)* Aminosäuren, deren α -Kohlenstoffatom durch negative Gruppen übersättigt ist; diese sind als solche unbeständig, liefern aber stabile Ester (ungesättigte Aminosäuren der acyclischen Reihe). Ihre Analoga bilden die Nitro- und Diazoessigsäure.

2. Säureimide. Alle Säureimide, substituierte und nicht-substituierte Derivate der Fettreihe, der aromatischen und der Pyridinreihe, lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur durch ein Äquivalent Alkali zu den neutral reagierenden Amidosäuresalzen verseifen und zeigen dabei die Erscheinung der »verzögerten« Titrierbarkeit.

Saccharin bildet insoferne eine Ausnahme, als hier durch die Häufung negativer Reste der Iminwasserstoff den Charakter eines Carboxylwasserstoffes erlangt, so dass die Substanz sich glatt und ohne Ringsprengung titrieren lässt.

Zur Kenntnis der Überwallungsharze

(VII. Abhandlung)

von

Max Bamberger und Emil Vischner.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1909.)

Trockene Destillation des Pinoresinols.

Das aus dem Überwallungsharze der Schwarzföhre oder Fichte gewonnene Pinoresinol¹ wurde in der gleichen Weise wie das Lariciresinol² der trockenen Destillation unterworfen, zu dieser Operation circa 323 g in Verwendung genommen und circa 151 g Rohdestillat erhalten, das aus einem wässerigen und öligen Antheile bestand, von welchem ersterer durch Abgießen von letzterem getrennt wurde.

Die wässerige Flüssigkeit gab sehr kräftige Aldehydreactionen, ammoniakalische Silberlösung wurde sofort unter Spiegelbildung reducirt und fuchsinschwefelige Säure nach kürzester Zeit intensiv blauviolett gefärbt. Ferner schieden sich bei Zugabe von Kaliumbicarbonat braune ölige Tropfen aus, die einen eigenthümlichen penetranten, an Methylamin erinnernden Geruch besaßen.

Durch Destillation der wässerigen Flüssigkeit im Vacuum wurde eine Substanz erhalten, die einen äußerst stechenden Geruch hatte, und es hinterblieb im Fractionierkolben eine weiße feste Masse, die wahrscheinlich eine polymere Modification des fraglichen Aldehydes sein dürfte. Die Menge des letzteren

¹ Monatshefte für Chemie, 15 (1894), 505 und 18 (1897), 481.

² Monatshefte für Chemie, 21 (1900).

war aber zu gering, um schon jetzt über die Natur desselben näheres mittheilen zu können, und wir werden das Studium dieser Substanz wieder aufnehmen, sobald wir im Besitze einer größeren Menge von Pinoresinol sein werden.

Die bei der trockenen Destillation des Pinoresinols in reichlicher Menge entstehenden Gase besaßen einen an Leuchtgas erinnernden Geruch und enthielten circa 9% Kohlensäure, circa 0.5% durch Kupferchlorür und circa 0.6% durch Bromwasser absorbierbare Bestandtheile.

In einer durch Kohlensäureschnee gekühlten U-Röhre, welche nach der Destillationsvorlage eingeschaltet wurde, hatte sich eine geringe Menge einer hellbraunen Flüssigkeit angesammelt, deren Geruch dem der Gase ähnlich war und die sehr intensive Aldehydreactionen gab; so wurde fuchsinschwefelige Säure sofort blauviolett gefärbt.

Der ölige Antheil des Rohdestillates wurde der gebrochenen Destillation im Vacuum (circa 18 *mm*) unterworfen und hiebei folgende Fractionen erhalten:

Fraction A....	0— 45°	geringe Mengen einer wässerigen Flüssigkeit
» B....	45—135	circa 25 g
» C....	135—160	18
» D....	160—200	24
» E ...	200—300	45
Rückstand im Kolben...		20

Es gelang zunächst, aus dem Antheile *B* eine größere Menge von Guajacol abzuscheiden, das den Siedepunkt von 208° besaß und dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt wurde.

Die Analyse der Verbindung ergab nachstehende Resultate:

- I. 0.167 g Substanz gaben 0.411 g Kohlensäure und 0.115 g Wasser.
- II. 0.462 g Substanz gaben 1.1400 g Kohlensäure und 0.280 g Wasser.
- III. 0.4015 g Substanz gaben nach Zeisel 0.725 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{OH}$
	I.	II.	III.	
C.....	67·13	67·29	—	67·74
H	7·63	6·73	—	6·45
OCH_3	—	—	23·8	25·00

Die Identität dieser Fraction mit Guajacol wurde weiters durch Darstellung des Benzoylproductes desselben erwiesen, welches wir nach der Methode von Einhorn und Hollandt¹ durch Vermischen der Substanz mit Benzoylchlorid und Pyridin erhielten, und das den von Peratoner und Ortoleva² für das Benzoylguajacol angegebenen Schmelzpunkt von 55 bis 56° zeigte.

Auch das nach der Vorschrift von Goedike³ gewonnene Pikrat besaß den Schmelzpunkt von 86°.

Aus der Fraction *B* konnte weiters eine ziemlich beträchtliche Menge von Kreosol isoliert werden, das den Siedepunkt von 218 bis 222° aufwies und dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid schön grün gefärbt wurde.

Die Analyse der Flüssigkeit ergab folgende Werte:

- I. 0·4057 g Substanz gaben 1·0353 g Kohlensäure und 0·2664 g Wasser.
- II. 0·3320 g Substanz gaben nach Zeisel 0·5285 g Jodsilber.
- III. 0·4366 g Substanz gaben nach Zeisel 0·7200 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)\text{OH}$
	I.	II.	III.	
C.....	69·59	—	—	69·57
H	7·29	—	—	7·25
OCH_3	—	20·9	21·76	22·4

¹ Liebigs Annalen, 301 (1898), 103.

² Chemisches Centralblatt, 69 (1898 I.), 1054.

³ Berliner Berichte, 26 (1893), 3044.

Zur weiteren Identifizierung wurde noch das Pikrat¹ hergestellt, das den verlangten Schmelzpunkt von 96° zeigte.

Durch Kochen der Fraction 218 bis 222° mit Jodwasserstoffsäure gelang es, ein Reactionsproduct zu erhalten, aus dem sich eine in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht lösliche Substanz gewinnen ließ, deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wurde, welche Färbung durch Ammoniak- oder Sodalösung in rothviolett übergieng. Ammoniakalische Silberlösung wird sofort in der Kälte reducirt. Diese Reactionen weisen auf die Gegenwart von Homobrenzcatechin $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ hin.

Die Fraction C, die nach der Destillation fast geruchlos war, besaß nach kurzem Stehen an der Luft einen intensiven Geruch² nach Eugenol oder Isoeugenol und bei weiterer Fractionierung derselben wurde eine stark lichtbrechende, in Kalilauge lösliche, Flüssigkeit gewonnen, die den Siedepunkt von circa 262° besaß und die ammoniakalische Silberlösung sofort unter Spiegelbildung reducirt. Eisenchlorid gibt mit der alkoholischen Lösung der Substanz eine olivengrüne Färbung, die durch Ammoniakzusatz in violett umgewandelt wird, welche Reaction auf die Anwesenheit von Isoeugenol³ schließen läßt. (Eugenol gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die durch Ammoniak roth wird.⁴)

Der Geruch des Isoeugenols ist nach Tiemann⁵ milder als der des Eugenols, was wir auch bei unserem Producte beobachten konnten. Besonders stark war derselbe bei Fractionen, die durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben wurden.

Leider verminderte sich durch das oftmalige Fractioniren unsere Quantität Eugenol derart, dass diese Menge zu gering war, um noch eine Verbrennung ausführen zu können.

¹ Berliner Berichte, 26 (1893), 3045.

² Woy, Archiv der Pharmacie, 228 (1890), 43, beobachtete auch, dass das im Vacuum destillierte Eugenol anfangs nur einen sehr schwachen Nelkengeruch besitzt, der bei längerer Berührung desselben mit Luft viel stärker wird.

³ Pinoresinol in alkoholischer Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive blaugrüne Färbung.

⁴ Woy, Archiv der Pharmacie, 228 (1890), 43.

⁵ Berliner Berichte, 24 (1891), 2872.

Die Bestimmung des Methoxylgehaltes ergab nachstehende Werte:

- I. 1.0185 g Substanz gaben nach Zeisel 1.5248 g Jodsilber.
- II. 0.4515 g Substanz gaben nach Zeisel 0.6815 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	
OCH ₃	19.4 19.6	$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{cases}$
		18.8

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass in der Fraction *C* entweder Eugenol oder Isoeugenol¹ enthalten ist. Die mitgetheilten Reactionen weisen auf letzteres, allein da uns kein Material mehr zur Verfügung steht, um die charakteristischen Benzoylderivate dieser Körper darzustellen, wollen wir diese Verhältnisse als noch nicht völlig geklärt hinstellen.

Die Fractionen *D* und *E* wurden einer weiteren Destillation im Vacuum unterworfen und drei Antheile isoliert, welche bei gewöhnlichem Drucke nachstehende Siedepunkte hatten (I. 270 bis 285°; II. 285 bis 310°; III. 310 bis 340°). Die beiden erstgenannten Producte sind gelbe ölige Flüssigkeiten, von ziemlich zäher Consistenz, welche sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid schön grün färben; die dritte Fraction ist dunkelgelb, wird durch Eisenchlorid nicht mehr verändert und zeigt sich gegen Luftzutritt sehr empfindlich, wobei sie sich immer dunkler färbt.

Sämmtliche Fractionen werden sehr leicht von Alkohol, Äther, Benzol gelöst; durch Kalilauge lassen sich aus der ätherischen Lösung die Phenole fast vollständig ausschütteln, wobei sich erstere tiefbraun färbt. Ammoniakalische Silberlösung wird sofort unter Spiegelbildung reducirt.

¹ Es mag vielleicht hier angezeigt sein, auf Folgendes hinzuweisen. Wenn man versucht, mit Acetylchlorid aus Pinoresinol ein Acetylderivat herzustellen, so erhält man ein Product, das sich bis jetzt nicht krystallisiert erhalten ließ, während es sehr leicht gelingt, mit Essigsäureanhydrid ein gut krystallisierendes Acetylproduct zu gewinnen. Vielleicht wirkt die im ersteren Falle frei werdende Salzsäure polymerisierend auf den Isoeugenolcomplex im Pinoresinol (Tiemann, Berliner Berichte, 24 [1891], 2873).

Die Analyse der Fraction II ergab nachstehende Werte:

- I. 0·342 g Substanz gaben 0·8255 g Kohlensäure und 0·2095 g Wasser.
- II. 0·334 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4125 g Jodsilber.
- III. 0·3170 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3905 g Jodsilber.

Die Analyse der Fraction III (310 bis 340°) lieferte folgende Zahlen:

- I. 0·5047 g Substanz gaben 1·2452 g Kohlensäure und 0·3018 g Wasser.
- II. 0·5670 g Substanz gaben nach Zeisel 0·700 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden Fraction (285 bis 310)			Gefunden, Fraction (310 bis 340)	
	I.	II.	III.	I.	II.
C	65·83	—	—	67·28	—
H	6·81	—	—	6·64	—
OCH ₃	—	16·29	16·25	—	16·29

Beide Fractionen zeigen nach diesen Zahlen untereinander eine ziemliche Übereinstimmung in ihrer Zusammensetzung; auch die Formel des Pinoresinols $C_{19}H_{20}O_6$ erfordert ähnliche Werte, und wir glaubten daher, in denselben polymere Modificationen des Pinoresinols zu haben, welche Annahme sich auf die Gegenwart eines Isoeugenolcomplexes im Pinoresinol stützte. Das Anethol z. B., das dem Isoeugenol analog zusammengesetzt ist, liefert mehrere polymere Substanzen, von denen das Isanethol sehr dem bei 310 bis 340° siedenden Körper ähnlich ist.

Wir beobachteten auch, dass bei der Destillation der hochsiedenden Körper manchmal eine Wasserabspaltung auftrat; es war daher auch die Möglichkeit der Anwesenheit von Eugenolanhydrid $C_{20}H_{22}O_3$ vorhanden.

Zur Aufhellung dieser Verhältnisse wurde versucht, das Moleculargewicht der zwei Fractionen nach der Beckmann-

schen Siedemethode zu bestimmen und hiebei nachstehende Resultate erhalten:

Moleculargewicht.

	Fraction 285 bis 310° mit Benzol als Lösungsmittel	Fraction 310 bis 340° mit Eisessig als Lösungsmittel	Fraction 310 bis 340° mit Benzol als Lösungsmittel
M. G. . .	187	181	214
	191	195	215

Wenn auch die genannten Bestimmungen nicht mit völlig reinen Substanzen angestellt wurden, so lassen sie doch den Schluss zu, dass diese hoch siedenden Fractionen nicht polymere Verbindungen darstellen.

Vielleicht liegen in diesen Antheilen Methyläther des Propylpyrogallols vor; es würden die früher genannten Zahlen

gut auf die Formel $C_6H_2(C_3H_7) \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ stimmen (C 65·93;

H 7·6; OCH₃ 17·0; Moleculargewicht 182).

Es wurde versucht, durch Erhitzen der Fraction (285 bis 310°) mit Jodwasserstoff zu einem Propylpyrogallol zu kommen und hiebei ein Körper gewonnen, der sich leicht in Wasser löst und mit Eisenvitriol eine bläuliche Färbung gibt.

Wir wollen die Constitution dieser hoch siedenden Fractionen als noch durchaus nicht geklärt hinstellen und werden uns weiters mit dem Studium dieser Substanzen befassen, sowie wir wieder über eine beträchtliche Menge von Pinoresinol verfügen.¹

¹ Herr Dr. C. Pomeranz machte mich, nachdem bei der Destillation des Pinoresinols eugenolähnliche Substanzen entstehen, auf das Olivil aufmerksam, das nach Sobrero (Liebigs Annalen, 54 [1845], 67) ebenfalls bei der pyrogenen Spaltung genannte Körper liefert.

Das Olivil, C₁₄H₁₈O₅, wird aus einem harzartigen Saft, der dem Olivenbaume entquillt und im Handel unter dem Namen »Gummi des Olivenbaumes« vorkommt, dargestellt und zeigt in manchen Eigenschaften Ähnlichkeit mit Pinoresinol.

Herr Hofrath Dr. A. Vogl hatte die große Güte, mir circa 60 g dieser seltenen Droge zur Verfügung zu stellen, leider gelang es mir aber bis jetzt

Herrn F. Böck, der uns bei dieser Arbeit unterstützte, sagen wir den besten Dank.

nicht, daraus das Olivil zu gewinnen; ich erhielt wohl amorphe Producte, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wurde. Das Gummi löst sich leicht in verdünnter Kalilauge, und wird aus dieser Lösung durch festes Kalihydrat ein nicht krystallinisches Kalisalz abgeschieden, das in Alkohol sehr schwer löslich ist.

Der Methoxylgehalt OCH_3 beträgt für das Rohgummi 16.00; sobald wir im Besitze einer größeren Quantität desselben sind, werden wir diese Versuche fortsetzen.

Über einige Derivate der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure

von

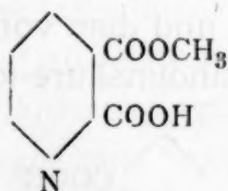
Dr. Alfred Kirpal.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1900.)

In meiner Abhandlung »Über die Ester der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure«¹ habe ich einen sauren Ester der Chinolinsäure beschrieben, den ich durch verschiedenartige Esterificierungsmethoden, in besonders glatter Weise, durch Einwirkung von Methylalkohol auf Chinolinsäureanhydrid, erhalten habe.

Es wurde damals constatiert, dass dieser Ester beim Erhitzen über 140° Kohlensäure abspaltet und in Nicotinsäuremethylester übergeht, weshalb er als Chinolinsäure-β-Methylester



angesprochen wurde.

Auf Grund von Untersuchungen, die ich in der letzten Zeit vorgenommen habe, sehe ich mich genöthigt, von dieser Ansicht über die Constitution der von mir dargestellten Chinolinstersäure Abstand zu nehmen.

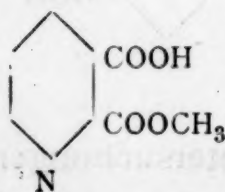
Philips² hat durch Einwirkung von Ammoniak auf Chinolinsäureanhydrid eine Chinolinaminsäure erhalten, in

¹ Monatshefte für Chemie, 20, 766.

² Annalen, 288, 253.

welcher das in α -Stellung befindliche Carboxyl amidiert ist, wie er durch den Abbau bis zu α -Oxypyridin bewiesen hat. Da diese Aminsäure, ebenso wie die von Goldschmiedt und Strache¹ dargestellte Cinchomeronaminsäure außerordentlich leicht verseifbar ist und mit Wasser in saures chinolinsaures Ammonium übergeht, hatte ich die Hoffnung, durch Behandlung der Chinolinaminsäure mit Methylalkohol, die Amidogruppe durch Methoxyl ersetzen zu können und so den gesuchten isomeren, sauren Ester der Chinolinsäure zu erhalten. Thatsächlich wurde die Philips'sche Chinolinaminsäure, bei mehrstündigem Erhitzen mit Methylalkohol im Einschmelzrohre auf 100°, vollkommen in sauren Methylester umgewandelt; der entstandene Ester war jedoch identisch mit dem von mir schon dargestellten, den ich als Chinolinsäure- β -Methylester bezeichnet hatte.

Ich versuchte nun, die umgekehrte Reaction anzuwenden, indem ich wässriges Ammoniak auf den Ester einwirken ließ; hierbei erhielt ich Chinolinaminsäure, welche genau den von Philips angegebenen Schmelzpunkt von 168·5° hatte, und welche ich durch Abbau in α -Oxypyridin übergeführt habe. Da nun bei der Überführung der Aminsäure in den Ester und umgekehrt des Esters in die Aminsäure ein Ortswechsel der verschiedenen Gruppen als höchst unwahrscheinlich erscheint und auch bei dem Hofmann'schen Abbau eine Umlagerung kaum denkbar ist, muss Methoxyl, wie Amidogruppe in α -Stellung sich befinden, und dem von mir beschriebenen Ester muss die Formel eines Chinolinsäure- α -Methylesters zukommen:



Die Umwandlung von Chinolinsäure- α -Methylester, beim Erhitzen, in Nicotinsäuremethylester, die bei nöthiger Vorsicht außerordentlich glatt verläuft, erfordert demnach die Annahme einer Wanderung des Methyls. Im Anschlusse daran habe ich das Verhalten von neutralem Chinolinsäuremethylester beim

¹ Monatshefte für Chemie, 11, 138.

Erhitzen untersucht und gefunden, dass der Ester hiebei theils in Pyridin zerfällt, theils unverändert destilliert; wird er jedoch mit Nicotinsäure innig gemischt und dann erhitzt, so ist neben Pyridin das Entstehen von Nicotinsäureester nachzuweisen. Eine Mischung von Picolinsäuremethylester und Nicotinsäure ließ jedoch beim Erhitzen das Entstehen von Nicotinsäureester nicht erkennen. Nach dem Gesagten könnte die Möglichkeit einer intermediären Bildung des Neutralesters bei der Umwandlung des Chinolinsäure- α -Methylesters in Nicotinsäureester abgeleitet werden, doch will ich hinzufügen, dass es mir nicht gelungen ist, ein solches Zwischenproduct nachzuweisen.

Schon vor längerer Zeit hat Wegscheider¹ eine ähnliche Wanderung bei der α -Hemipinmethylestersäure beobachtet, und jüngst haben Wegscheider und Lipschitz² bei dem Studium der Ester der 3-Nitrophthalsäure mit meinen Beobachtungen analoge Umlagerungserscheinungen wahrnehmen können.

Chinolinsäuremonomethylester aus Chinolin- α -Aminsäure.

1 g Chinolinaminsäure, dargestellt nach Philips, wurde mit einem großen Überschusse von absolutem Methylalkohol übergossen und im Einschmelzrohre 3 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich im Rohre kein Druck; am Boden des Rohres hatte sich eine weiße Krystallmasse ausgeschieden, welche den Schmelzpunkt von 195° zeigte; es ist dies der Schmelzpunkt des Ammoniaksalzes des Chinolinsäuremethylesters. Der Alkohol hinterließ nach dem Abdampfen einen mit dem ausgeschiedenen gleichen Körper; die Masse wurde in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, beim Reiben mit einem Glasstabe schied sich sofort eine dichte Krystallmasse aus, welche identisch war mit dem von mir aus Chinolinsäureanhydrid und Methylalkohol dargestellten Ester. Die leichte und nahezu quantitative Umwandlung der Chinolinaminsäure in den sauren Ester beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 100° ist sehr bemerkenswert, da ähnliche Reactionen nur bei viel höherer Temperatur und auch dann nur bis zu

¹ Monatshefte 16, 96.

² Anzeiger der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Jahrgang 1900, Nr. XVI.

einem bestimmten Grenzwerte beobachtet wurden; sie steht offenbar mit der leichten Verseifbarkeit der Aminsäuren durch Wasser in Zusammenhang. Die leichte Beweglichkeit der Amidogruppe dürfte durch die benachbarte freie Carboxylgruppe bedingt sein.

Hiermit in Übereinstimmung habe ich gefunden, dass Cinchomeronaminsäure, wie dies im folgenden ersichtlich sein wird, ebenfalls glatt in die zugehörige Estersäure umgewandelt werden kann, während Picolinsäureamid oder Nicotinsäureamid viele Stunden mit Methylalkohol im Rohre auf 100° erhitzt wurden, ohne hierbei eine Veränderung zu erfahren. Letztere beide Amide sind auch gegen Wasser sehr beständig und können damit gekocht werden, ohne zu verseifen.

Dass freie Säuren unter Umständen die Reaction bei der Einwirkung von Alkoholen auf Amide beschleunigen können, hat Bonz¹ in seiner Arbeit »Über die Bildung von Amid aus Ester und Ammoniak und die Umkehrung dieser Reaction« gezeigt. So konnte er beobachten, dass bei der Umsetzung von Butyramid mit Alkoholen freie Buttersäure die Reaction beschleunigt.

Chinolinaminsäure aus Chinolinsäuremonomethylester.

10 g Ester, dargestellt aus Chinolinsäureanhydrid und Methylalkohol, wurden mit der sechsfachen Menge concentrirten wässerigen Ammoniaks übergossen. Hierbei schied sich das Ammoniaksalz des Esters ab; es musste durch gelindes Erwärmen und tüchtiges Schütteln in Lösung gebracht werden, um die Einwirkung zu beschleunigen. Nach 24 Stunden wurde die klare Lösung in flache Schalen gegossen und bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches bei Zimmertemperatur stehen gelassen; beim Einleiten von gasförmiger schwefliger Säure fiel nun Chinolinaminsäure in weißen Prismen aus; sie hatte genau den von Philips für Chinolin- α -Aminsäure angegebenen Schmelzpunkt von 168·5°.

Diese Chinolinaminsäure wurde nun genau nach der Vorschrift von Philips der Hofmann'schen Reaction unterworfen

¹ Zeitschrift für physik. Chemie, II, 865.

und hiebei ein Körper erhalten, der nach seinen Eigenschaften vollkommen mit der von Philips beschriebenen α -Aminonicotinsäure übereinstimmte.

Durch Diazotierung und nachherige trockene Destillation wurde schließlich α -Oxypyridin vom Schmelzpunkte 106° erhalten. Es kann demnach über die Identität der Chinolinaminsäure, dargestellt einerseits aus Chinolinsäureanhydrid und Ammoniak, anderseits aus Chinolinsäureester und Ammoniak, keinerlei Zweifel existieren.

Der von mir früher als β -Ester bezeichnete Körper muss daher als Chinolinsäure- α -Methylester bezeichnet werden.

Versuch zur Darstellung von α, β -Diaminopyridin.

Blumenfeld¹ hatte versucht, aus Cinchomeronsäurediamid ein Diaminopyridin zu erhalten; da er jedoch trotz der mannigfachsten Variationen dieses Ziel nicht erreichen konnte, habe ich mich veranlasst gesehen, bei der Chinolinsäure einen anderen Weg einzuschlagen.

Ich gieng aus von Chinolin- α -Aminsäure und wollte nun durch doppelten Hofmann'schen Abbau eine Carboxylgruppe nach der anderen durch die Aminogruppe ersetzen. Leider geht bei dem langen Wege, der hier zu machen ist, so viel Material verloren, dass mir zu der Endreaction nur sehr wenig Substanz zur Verfügung stand. Ausgehend von 100 g Chinolinsäure, hatte ich unter Bildung von Chinolinsäuranhydrid, Chinolinaminsäure, α -Aminonicotinsäure und α -Aminonicotinsäureester schließlich bloß 3 g Aminonicotinsäureamid erhalten, was einer durchschnittlichen Ausbeute von 50% bei jeder einzelnen Operation entspricht.

Der Versuch, den ich mit diesen 3 g Aminonicotinsäureamid auf gut Glück machen konnte, ließ mich das erwartete Diaminopyridin leider nicht erhalten.

Der α -Aminonicotinsäureester und das Amid desselben sind zwei sehr schön krystallisierende Körper, von denen der erstere in besonders guter Ausbeute erhältlich ist.

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 693.

α -Aminonicotinsäuremethylester.

α -Aminonicotinsäure (10 g) wurden mit 60 cm^3 absolutem Methylalkohol übergossen, zum Sieden erhitzt und Salzsäuregas eingeleitet. Sobald die Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt ist, kann die Reaction als beendet betrachtet werden. Hierauf wird der Alkohol abdestilliert und nach dem Erkalten die überschüssige Säure mit Natronlauge neutralisiert, hiebei scheidet sich der Ester in dichten, feinen Nadelchen ab.

Der ätherische Extract dieser Masse hinterlässt nach dem Abdestillieren einen öligen Rückstand, der bald zu feinen asbestartigen Krystallnadeln erstarrt. Ausbeute 80%. Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und wurde, aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert, in langen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 85° erhalten.

Die Methoxylbestimmung gab folgende Werte:

0.2056 g Substanz gaben 0.3176 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5N_2O.OCH_3$
O—CH ₃ ..	20.37	20.39

 α -Aminonicotinsäureamid.

Der Ester der Aminonicotinsäure ist in wässrigem Ammoniak schwer löslich und bleibt ein Theil desselben auch nach tagelangem Stehen mit Ammoniak unverändert; auf folgende Weise wurde jedoch eine vollständige Umsetzung erreicht: 6 g α -Aminonicotinsäureester wurden in wenig Methylalkohol gelöst, mit etwa 50 cm^3 wässrigem, bei 0° gesättigten Ammoniak versetzt und in der Druckflasche verschlossen, hiebei schied sich eine reichliche Menge des unveränderten Esters ab, doch gieng nach einiger Zeit unter öfterem Schütteln alles in Lösung. Nach zwei Tagen wurde die Flasche geöffnet und es zeigte sich, dass, als der Druck aufgehoben war, sogleich kurze, farblose, prismatische Krystalle ausfielen, deren Menge sich beim Stehen der Flüssigkeit in einer Schale noch vermehrte.

Der Körper zeigte den constanten Schmelzpunkt von 195° und wurde daher direct zur Analyse verwendet.

Eine Stickstoffbestimmung ergab, dass hier α -Aminonicotinsäureamid vorlag.

0.1082 g Substanz gaben 30.7 cm^3 N bei 22° Temperatur und 741 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$
N	31.31	30.65

Das α -Aminonicotinsäureamid krystallisiert aus Wasser in centimeterlangen, breiten Nadeln und kann damit lange Zeit gekocht werden, ohne eine Veränderung zu erfahren, auch bei anhaltendem Erhitzen mit Methylalkohol unter Druck auf 100° blieb es völlig unverändert.

Cinchomeronaminsäure aus Cinchomeronsäuremonomethylester.

Cinchomeronsäureester ist in concentrirtem wässerigen Ammoniak leicht löslich und geht damit nach 24-stündigem Stehen völlig in das Ammoniaksalz der Cinchomeronaminsäure über. Auch hier wurde die freie Aminsäure nach völligem Verschwinden des Ammoniakgeruches durch Einleiten von Schwefligsäuregas gefällt. Durch Auflösen in verdünntem Ammoniak und abermaliges Fällern durch schweflige Säure wurde die Cinchomeronaminsäure in Gestalt weißer prismatischer Tafeln erhalten. Sie schmilzt bei 170° ; hierbei tritt Gasentwicklung ein, die Masse erstarrt wieder und schmilzt dann abermals bei 225° ; es ist dies der Schmelzpunkt des Cinchomeronsäureimides.

Die lufttrockene Substanz verliert bei 100° zwei Molecüle Krystallwasser.

0.4511 g Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0.0803 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
H_2O	17.80	17.82

0.152 g trockene Substanz gaben 22.3 cm^3 Stickstoff bei 15° Temperatur und 743 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6N_2O_3$
N	16.70	16.86

Zum Vergleiche mit der auf diesem Wege erhaltenen Cinchomeronaminsäure stellte ich auch die Aminsäure nach Goldschmiadt und Strache¹ aus Anhydrid mit Ammoniak dar und fand, dass beide Körper identisch sind, es muss daher der von Goldschmiadt und Strache dargestellten Cinchomeronsäure dieselbe Structur zukommen wie dem von mir seinerzeit als γ -Ester bezeichneten Cinchomeronsäuremethylester. Einen stricthen Beweis für die γ -Stellung der Estergruppe hoffe ich in Kürze durch den Hofmann'schen Abbau erbringen zu können, diesbezügliche Versuche sind im Gange.

Cinchomeronsäuremethylester aus Cinchomeronaminsäure.

1 g Aminsäure wurde mit einem Überschusse von Methylalkohol im Einschmelzrohre drei Stunden auf 100° erhitzt; nach dem Erkalten war im Rohre keinerlei Rückstand zu bemerken; die klare Lösung wurde eingedampft, sie hinterließ einen syrupösen Rückstand, der in wenig Wasser gelöst, beim Reiben mit einem Glasstabe sofort zu einem Krystallbrei von dem bekannten Ester erstarrt.

Die Umwandlung von Aminsäure in Ester erfolgt also auch hier außerordentlich glatt. Es ist bemerkenswert, dass hier das Entstehen des Ammoniaksalzes des Esters, sowie bei Chinolinaminsäure, nicht beobachtet werden konnte.

Ternajgo² konnte durch Destillation des Silbersalzes von Cinchomeronsäureester, γ -Pyridincarbonsäure erhalten; dies würde für die von mir ausgesprochene Annahme eines γ -Esters sprechen, wenn nicht die Erfahrungen, die ich bei dem Chinolinsäureester gemacht und die citierten Beobachtungen Wegscheiders lehren würden, dass bei solchen Reactionen Umlagerungen der Methylgruppe nicht ausgeschlossen sind.

¹ Monatshefte für Chemie, 11, 138.

² Anzeiger der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Jahrgang 1900, Nr. XI.

Über stickstoffhaltige Derivate des Cantharidins

(III. Mittheilung über das Cantharidin)

von

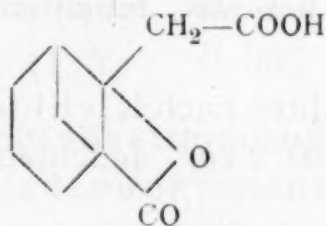
Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

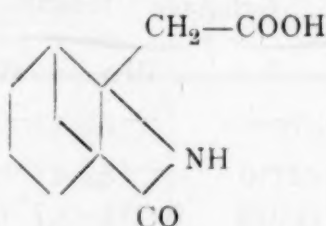
(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1900.)

In einer Studie über die Einwirkung von Ammoniak auf die Lactone¹ habe ich die Bedingungen präcisirt, unter welchen aus der Wechselwirkung von NH_3 und Oxysäureanhydrid Bildung von Imid zu erwarten ist, während auch anderseits das Ausbleiben jeder Reaction, beziehungsweise das Entstehen eines unbeständigen Oxysäureamides aus der Constitution des betreffenden Lactons sich voraussagen ließ. Die für das Cantharidin ausführlich begründete² Constitutionsformel:



lässt hier die leichte Bildung eines beständigen Imides.



voraussehen.

¹ Monatshefte für Chemie, 20, 717 (1899).

² Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 18, 396 und 19, 708.

Die Untersuchung hat denn auch das erwartete Resultat ergeben.

Einwirkung von Ammoniak auf Cantharidin.

Wird Cantharidin mit 10 Theilen gesättigter alkoholischer NH_3 -Lösung durch 7 bis 8 Stunden im Rohre erhitzt, so erhält man nach Anderlini¹ einen Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, der bei 200 bis 201° schmilzt und wegen seiner Beständigkeit gegen Alkalien und Säuren, sowie seines Verhaltens gegen Jodalkyl als Dicarbonsäureimid angesprochen wurde.² Derselbe Körper entsteht nun, wie ich gefunden habe,³ schon beim längeren Stehen einer wässrigen Lösung von Cantharidin in viel Ammoniak, in kürzester Zeit und mit quantitativer Ausbeute beim Kochen einer solchen Lösung.

Cantharidin wird, fein gepulvert, mit Alkohol befeuchtet und hierauf durch viertelstündiges Kochen mit starkem wässrigen Ammoniak in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten erfüllt sich die Flüssigkeit mit langen, platten, gewöhnlich federförmig angeordneten, mattweißen Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt 197° auch durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, Alkohol oder Benzol nicht verändert wird.

- I. 0.2712 g der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° nichts an Gewicht und lieferten bei der Verbrennung 0.6092 g CO_2 und 0.160 g H_2O .
- II. 0.316 g gaben 19.6 cm^3 feuchten N bei 22° C. und 749 mm B.
- III. 0.2887 g verbrauchten nach Kjehldahl 14.3 cm^3 $\frac{1}{10}$ HCl.
- IV. 0.1605 g gaben 10.2 cm^3 feuchten N bei 20° C. und 738 mm B.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$
	I	II	III	IV	
C	61.2	—	—	—	61.5
H	6.55	—	—	—	6.66
N	—	6.92	6.94	7.06	7.18

¹ Gaz. chim. ital., 21, I, 457 (1891). — Ber., 23, 486.

² Ber., 24, 1994.

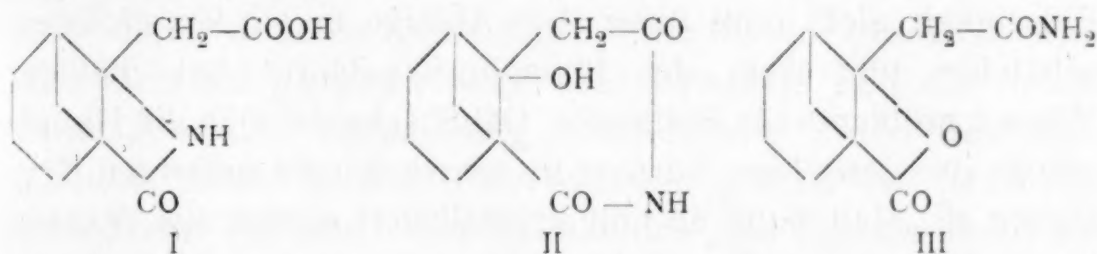
³ Monatshefte für Chemie, 18, 408.

Die Substanz erwies sich in allen Punkten als identisch mit einer zum Vergleiche nach Anderlini dargestellten Probe, und blieb auch namentlich der Schmelzpunkt der beiden Präparate nach Mischung gleicher Mengen constant.

Der Körper $C_{10}H_{13}NO_3$ lässt sich unzersetzt destillieren; Analyse IV ist mit einer solchen destillierten Probe gemacht. Leicht löslich in Alkalien und Säuren; besonders schöne Krystalle sind aus concentrirter Salzsäure erhältlich.

Constitutionsbestimmung.

Die empirische Formel des »Imides« würde den drei möglichen Typen:



Genüge thun, vorausgesetzt, dass das Moleculargewicht der Substanz thatsächlich 195 beträgt, was, wie folgende Bestimmungen zeigen, wirklich zutrifft.

Moleculargewichtsbestimmung nach Landsberger.

Gewicht der Substanz	Gewicht des Alkohols	Constante	Siedepunkts-erhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht
0.2972	17.3	11.5	0.095	207	195

Moleculargewichtsbestimmung nach Beckmann (Siedepunktmethode).

Nr.	Gewicht der Substanz	Benzol	Siedepunkt-erhöhung	Moleculargewicht	
				gefunden	berechnet
1	0.0601	12.28	0.07	186	195
2	1293	12.28	0.115	220	
3	1692	16.78	0.15	179	

Von den obigen Formeln ist die dritte auszuschließen, wie sich im folgenden ergeben wird.

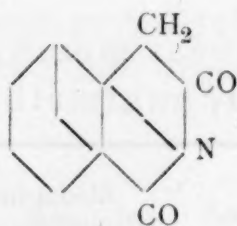
Wenn nun auch Formel I von vorneherein für mich die wahrscheinlichere sein musste, so sprach dennoch eine Beobachtung mehr zu Gunsten der zweiten Formel.

Anderlini hat nämlich¹ durch Einwirkenlassen von POCl_3 auf Cantharidinimid ein um ein Molekül H_2O ärmeres Product erhalten, das im übrigen nicht näher studiert wurde.

Die von Anderlini angegebene, etwas umständliche Darstellungsweise dieser Substanz lässt sich zweckmäßig folgendermaßen modificieren.

2 g Cantharidinimid werden in 10 g POCl_3 durch Kochen am Rückflusskühler gelöst und die braungelbe Flüssigkeit noch eine Stunde lang in gelindem Sieden erhalten. Die heiße Flüssigkeit gießt man unter dem Abzuge in ein Krystallisierschälchen und lässt das Phosphoroxychlorid bei mäßiger Wärme größtentheils abdunsten. Dabei scheidet sich die Hauptmenge des gesuchten Körpers in schwach rosa gefärbten Krystallen ab. Man saugt ab und krystallisiert einmal aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle. Die eingedampfte Mutterlauge wird mit Wasser wiederholt ausgekocht und, nach dem Abfiltrieren eines schwarzen klebrigen Harzes, mit Chloroform ausgeschüttelt, welches nach dem Abdunsten den Rest an Cantharidinimidanhydrid hinterlässt, der leicht auf den richtigen Schmelzpunkt 137° gebracht werden kann.

Dieser Körper, dem, unter Zugrundelegung der Formel I für das Imid, glatten Reactionsverlauf vorausgesetzt,² wohl nur die Formel

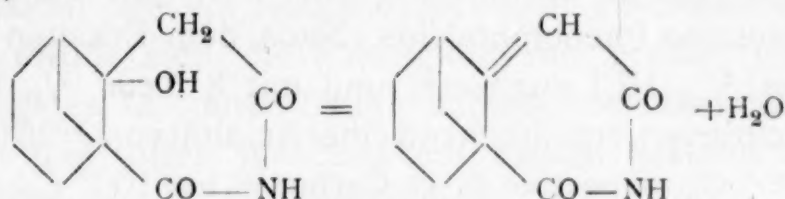


zukunft kommen kann; erwies sich als äußerst leicht durch alkalische Permanganatlösung angreifbar. Im Gegensatze dazu ist das Cantharidinimid gegen das Baeyer'sche Reagens vollkommen indifferent.

¹ Gaz. chim., ital., 23, I, 126 (1893).

² Es könnte sonst diese Substanz auch ein Derivat der Cantharsäure sein.

Dieses Verhalten ließe sich mit der Formulierung dieser Reaction:



bequem in Einklang bringen.¹

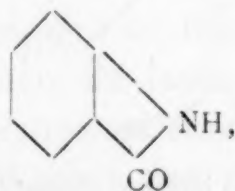
Es galt sonach, unterscheidende Merkmale zwischen einem Säureimide und einer Lactamosäure zu statuieren.

Der einfachste Weg zur Entscheidung dieser Frage, der Hofmann'sche Abbau mittelst alkalischer Bromlösung, der im Falle des Vorliegens eines Säureimides zu einer um einen Kohlenstoff ärmeren Aminosäure hätte führen können, erwies sich nicht als gangbar; wohl aber bewährte sich die in der vorausgehenden Abhandlung beschriebene Unterscheidungsmethode dieser beiden Körperclassen, welche auf dem verschiedenen Verhalten von Säureimiden und Lactamsäuren bei der acidimetrischen Bestimmung beruht.

Verhalten des Cantharidinimides gegen Alkali.

Bei der Titration zeigt das Cantharidinimid das typische Verhalten der gesättigten Aminosäuren von analoger Constitution: bei gewöhnlicher Temperatur eine gewisse Acidität, die beim Erhitzen auf 100° um einen bedeutenden Betrag zunimmt und beim Abkühlen wieder auf den ursprünglichen Wert zurückgeht. Die Acidität ist durch die Nachbarschaft der sauren CO -Gruppe bedingt, doch ist der Einfluss derselben einerseits durch den stark positiven Kern reduziert.²

¹ Übrigens zeigt das Anthranil

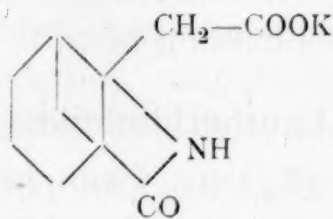


welches einen ähnlichen Complex enthält, ebenfalls große Unbeständigkeit gegen Oxydationsmittel.

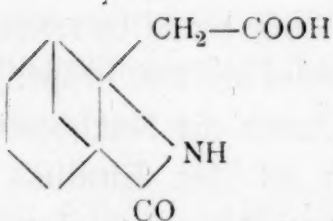
² Von Interesse musste der acidimetrische Vergleich des Cantharidinimides

- I. 0·215 g Imid, siedend mit $\frac{1}{10}$ Ba(OH)₂ titriert, neutralisierten 4·5 cm³ der Lauge bis zur schwachen Rothfärbung des zugesetzten Phenolphthaleins. Nach dem Erkalten wurden 10 cm³ $\frac{1}{10}$ HCl zugesetzt und mit 8·3 cm³ $\frac{1}{10}$ Ba(OH)₂ zurücktitriert, entsprechend einer Acidität von 0·25 Carboxyl bei 20° C., respective 0·41 Carboxyl bei 100° C.
- II. 0·400 g, bei 20° C. mit $\frac{1}{10}$ KOH titriert, neutralisierten 5·2 cm³ Lauge. (Schwache Röthung.) Nun wurde zum Sieden erhitzt, worauf noch 4·4 cm³ zur Neutralisation erforderlich waren. Verbrauch an Kali bei 20° 25·3%, bei 100° 46·8%.

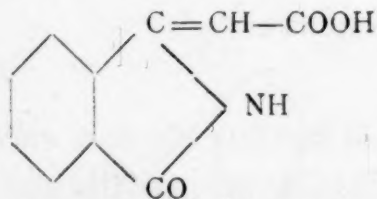
Während sonach durch einen geringen Alkaliüberschuss keine durchgreifende Aufspaltung des Cantharidinimides erreichbar ist, lässt sich, wenn man viel und concentrirtes Ätzkali anwendet, ein Kalisalz darstellen, dem seiner Bildungsweise entsprechend die Formel



zuzutheilen ist.



mit der Phtalimidylessigsäure



sein. Wie zu erwarten, zeigte letztere Substanz infolge der in 1—2 zum Stickstoff befindlichen Doppelbindung und des negativen Charakters des Phenylrestes das Verhalten einer wahren Säure.

0·394 g verbrauchten zur Neutralisation 21·1 cm³ $\frac{1}{10}$ KOH.

Berechnet 20·9 cm³ $\frac{1}{10}$ KOH.

Cantharidinimid wird mit dem 30-fachen Gewichte an KOH und 30 Theilen Wasser eine Viertelstunde gekocht. Nach dem Erkalten des vor Kohlensäurezutritt geschützten Kolbeninhaltes erfüllt sich die Flüssigkeit mit großen glänzenden Blättchen des in kalter Lauge schwer löslichen Salzes, das abfiltriert und durch Waschen mit kaltem Alkohol thunlichst von anhaftendem KOH befreit wurde.

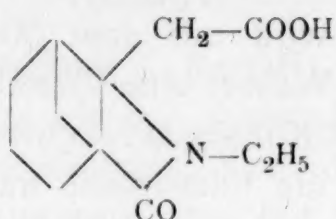
Das Kalisalz bildet stark glänzende Blätter, die Krystallwasser enthalten, welches bei 100° vollständig entweicht. Dabei verwandelt sich das Salz in ein kreidiges glanzloses Pulver. Es verkohlt bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Dabei destilliert ein empyreumatisch riechendes Öl ab, das nach längerer Zeit größtentheils krystallinisch erstarrt.

Das Cantharidinimidkalium, oder besser ausgedrückt lactamcantharidinsäure Kalium ist in Alkohol in der Wärme ziemlich leicht, aber nicht unzersetzt löslich. In Wasser ist es äußerst leicht löslich, ohne aber eigentlich hygroskopisch zu sein. Säuren, selbst verdünnte Essigsäure, regenerieren auch in der Kälte sofort Cantharidinlactam.

Die wässrige Lösung gibt mit Kupfersalzen keinen Niederschlag. Das Silbersalz ist gelatinös und nicht sehr lichtbeständig.

Das Verhalten des lactamcantharidinsäuren Kalis gegen Jodalkyl bietet einen weiteren Beweis für das Vorliegen einer Lactamsäure.

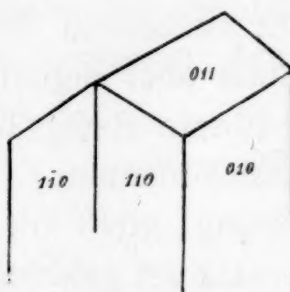
Wird ein Molecül des getrockneten Salzes mit einem Molecüle JC_2H_5 und zehn Theilen Chloroform eine Stunde im Druckfläschchen auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht in fast quantitativer Ausbeute ein ausschließlich am Stickstoffe alkyliertes Product. Man braucht nur die Chloroformlösung vom ausgeschiedenen Jodkalium abzufiltrieren, durch ein paar Blasen SO_2 zu entfärben und in flacher Schale das Lösungsmittel langsam verdunsten zu lassen, um sofort den neuen Körper in schönen Krystallen zu erzielen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den constanten Schmelzpunkt 105° besitzen und sich in allen Stücken als mit dem von Anderlini beschriebenen Cantharidinäthyllactam, dem die Constitutionsformel



zuzutheilen ist, identisch erwiesen.

Ein krystallographischer Vergleich, den Herr Prof. Pelikan in seinem Institute durch Herrn Gareis durchführen ließ, lieferte nachstehendes Resultat:

Cantharidinäthyllactam aus dem Kaliumsalz (Gareis)		Cantharidinäthylimid aus Äthylamin und Cantharidin (Negri) ¹
110:110	55° 96' 50" (Mittel)	55° 15' 39" (Mittel)
110:110	62° 19' 30"	62° 20' 57"
011:010	51° 44' 50"	51° 50' 27"



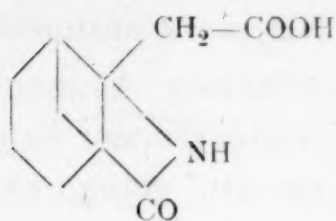
Es herrscht also vollständige Übereinstimmung.

Das Verhalten des Cantharidinäthyllactam gegen Kali muss, durch den stark positiven Charakter der eingetretenen Alkylgruppe bedingt, ein etwas anderes sein, als dasjenige des Cantharidinimids.

Thatsächlich verhält sich eine wässrige Lösung des Äthyllactams vollkommen neutral gegen $\frac{1}{10}$ Ba(OH)₂ und Phenolphthalein, analog wie Sarkosin gegenüber dem Glycocoll merklich basischer ist. In concentrirter Kalilauge löst sich das Äthylimid beim Erwärmen auf, krystallisiert aber beim Concentriren der Lösung schon in der Hitze wieder unverändert aus.

Dass sich aus dem Salze der Carboxylgruppe ausschließlich der Stickstoffäther bildet, ist ein weiterer Beweis dafür, dass das Cantharidinimid die Formel

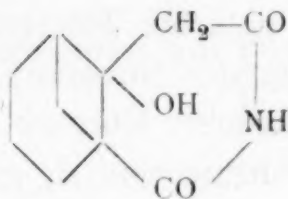
¹ Gaz., 21, 46.



besitzt.

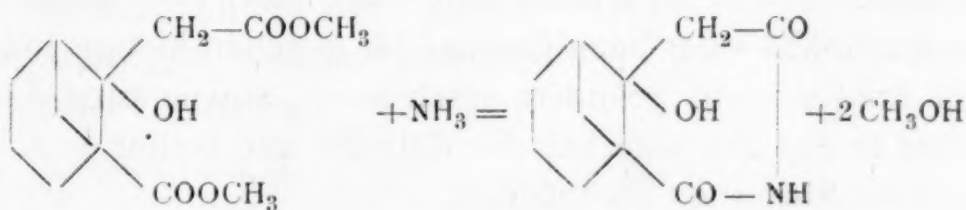
Analog verhalten sich bekanntlich die von Griess,¹ Lauth,² Aichler und Gradmann³ studierten Amidobenzoesäuren und das Oxyneurin,⁴ sowie die Harminsäure.⁵ Es bietet diese Körperklasse prägnante Beispiele dafür, dass man durchaus nicht berechtigt ist, aus der Constitution eines Salzes auf die des hieraus resultierenden Esters zu schließen.

Es schien nun interessant, das dem Cantharidinlactam isomere Product



kennen zu lernen.

Es lag die Vermuthung nahe, dass eine solche Substanz aus dem Cantharidindimethylester durch Einwirkung von NH_3 nach der Gleichung



sich bilden dürfte.

Der Versuch hat aber ein anderes, überraschendes und interessantes Resultat ergeben.

¹ Ber., 5, 1038; 6, 586.

² Bull. soc. chim., 10, 969.

³ Ber., 9, 1913.

⁴ Ber., 8, 1406.

⁵ O. Fischer, Ber., 30, 2468.

Einwirkung von NH_3 auf Cantharidindimethylester.¹

Während alkoholisches Ammoniak selbst bei hoher Temperatur und lang andauerndem Erhitzen ohne merkliche Einwirkung auf den Ester ist,² gelingt es durch achtestündiges Erhitzen des Dimethylesters mit überschüssigem wässrigen Ammoniak auf 200° eine Umsetzung zu erzielen. Nach dem Erkalten findet man das Rohr erfüllt von haarfeinen, langen, seidenglänzenden Nadeln (*A*), die sich auf dem Filter zu einer papierähnlichen Masse zusammenlegen. Nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Wasser zeigen sie einen bei 110 bis 113° liegenden Schmelzpunkt. Nach dem einmaligen Umkrystallisieren aus wenig siedendem Wasser erhält man lange, stark glänzende, sehr spröde Nadeln, die, in charakteristischer Weise netzförmig angeordnet, die Krystallisierschale erfüllen.

Die schwach gelb gefärbte Mutterlauge liefert beim Abdunsten noch ein wenig der Substanz, daneben aber opake, breitere Nadeln eines zweiten Körpers (*B*), der sich reichlich auch im eingeeengten Filtrate von *A*, gemengt mit etwas des erwähnten Körpers, findet. Durch systematisches Umkrystallisieren aus Wasser, wobei die Substanz *B* sich in den Laugen anreichert, gelangt man zu einer partiellen Trennung des Gemisches.

Die Substanz *B* erwies sich bei näherer Untersuchung als Cantharidinimid. Sie wurde durch den bei 197° liegenden Schmelzpunkt — der nach Zusatz der gleichen Menge notorischen Imides nicht geändert erschien —, sowie durch Überführung in das charakteristische Kalisalz und weiter in Äthyl-lactam mit Sicherheit identifiziert.

Der Körper *A* gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

- I. 0.170 g gaben 0.3915 g CO_2 und $0.1042\text{ g H}_2\text{O}$.
- II. 0.251 g gaben 0.581 g CO_2 und $0.1588\text{ g H}_2\text{O}$.
- III. 0.1676 g gaben bei 736 mm B. und 17° C. 10.6 cm^3 feuchten Stickstoff.

¹ Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 18, 399.

² Die (Monatshefte für Chemie, 18, 398) gegebene krystallographische Beschreibung dieser Substanz durch K. Redlich ist dahin zu ergänzen, dass der scheinbare Winkel der optischen Axen um die zweite Mittellinie 116° (nicht 64°) beträgt. C. f. K. Redlich, Zeitschr. Kryst., XXIX. Bd., Heft 8.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I	II	III
C	62·86	63·1	—
H	6·81	7·03	—
N	—	—	7·1

Die Substanz reagiert neutral gegen Phenolphthalein und Barytwasser: 0·203 g färbten die Lösung bei 40° C. nach Zusatz von einem Tropfen $\frac{1}{10}$ Ba(OH)₂ roth; bei 80° C. nach Zusatz von 0·1 cm³ $\frac{1}{10}$ Ba(OH)₂.

Sie ist unzersetzt flüchtig und sublimiert langsam schon bei Wasserbadtemperatur.¹ Schmelzpunkt 125° C.

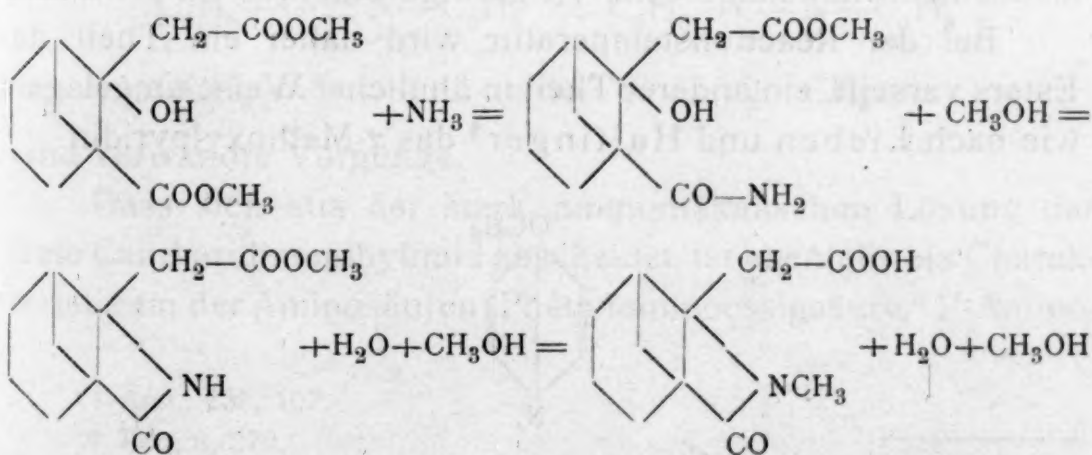
Durch Jodwasserstoffsäure wird bei 127° kein Methoxyl abgespalten.

Da die analytischen Daten zur Formel C₁₁H₁₅O₃N führen, welche verlangt:

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	63·15	62·98
H	7·17	6·92
N	6·17	7·1,

und die Bestimmung nach Zeisel negativ ausfiel, kann kein Ester vorliegen, und es ist anzunehmen, dass sich der Körper gemäß der Gleichung



¹ Ebenso verhalten sich übrigens auch Cantharidinimid und Cantharidin-äthylamid. Das Sublimat bildet lange, feine, stark glänzende Nadeln.

aus intermediär gebildetem Sauerstoffäther durch Umlagerung gebildet habe.

Das Vorhandensein von an Stickstoff gebundenem Alkyl konnte leicht nach der Methode von J. Herzig und Hans Meyer bewiesen werden.

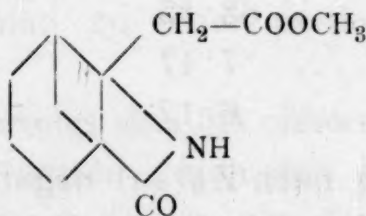
0.128 g gaben 0.134 g JAg.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃	7.17	6.67

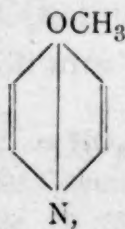
Cantharidinmethylimid ist übrigens schon von Anderlini¹ durch Erhitzen von Cantharidin mit Methylamin unter Druck bei 150° erhalten worden. Man erhält denselben Körper durch Kochen von Cantharidin mit concentrirter wässeriger Methylaminlösung und starkes Eindampfen der Lösung. Eine Mischung der auf die verschiedenen Arten dargestellten Präparate zeigte den unveränderten Schmelzpunkt 125° C. (uncorr.).

Von einem Körper



also einem Iminosäureester ist geringe Stabilität zu erwarten.²

Bei der Reactionstemperatur wird daher ein Theil des Esters verseift, ein anderer Theil in ähnlicher Weise umgelagert, wie nach Lieben und Haitinger³ das γ -Methoxypyridin



¹ Ber., 24, 1994.

² Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

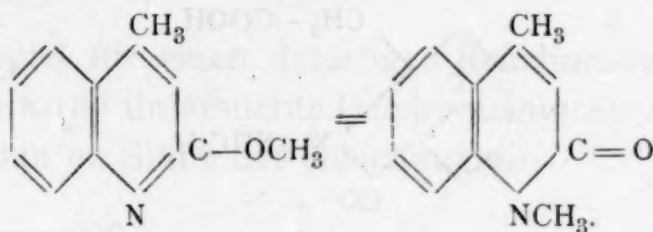
³ Ber., 18, 929. — Monatshefte für Chemie, 6, 331.

das durch Erhitzen auf 190 bis 220° in Methylpyridon

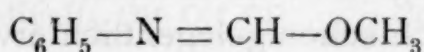


übergeführt wird.

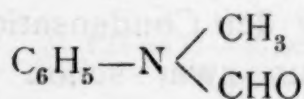
In analoger Weise hat Knorr¹ Methyllepidon aus Methoxylepidin erhalten:



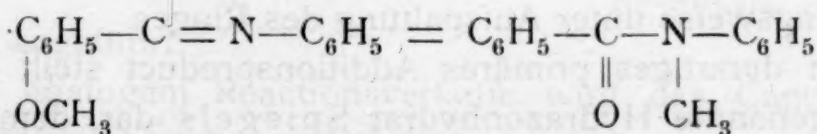
Auch die von Hofmann und Olshausen,² sowie Ponomarew³ beobachtete Umlagerung der normalen Cyanursäureester in ihre Isomeren durch Erhitzen auf 180 bis 200°, sowie die vor kurzem von Wislicenus und Goldschmidt durchgeführte Umwandlung⁴ des Phenylformimidomethyläthers:



in Methylformanilid



und des Phenylbenzimidomethyläthers in Methylbenzanilid



sind verwandte Vorgänge.

Dass sich aus der stark ammoniakalischen Lösung das freie Cantharidinmethylimid abscheidet, ist ebenfalls ein Characteristicum der Aminosäuren; Phenylaminoessigsäure,⁵ 1'-Amino-

¹ Ann., 235, 107.

² Ber., 3, 272.

³ Ber., 18, 3266.

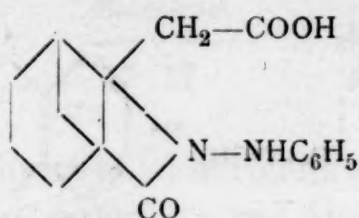
⁴ Ber., 33, 1470.

⁵ Tiemann, Ber., 13, 384.

hydrozimmtsäure¹ und α' -Aminonicotinsäure² zeigen das gleiche Verhalten.

Constitution des Cantharidinphenylhydrazids.

Man könnte versucht sein, anzunehmen, dass analog der Einwirkung von Ammoniak und von Aminen die Reaction zwischen Cantharidin und Phenylhydrazin zu einem Körper:



führen würde.

Es würde diese Constitutionsformel die bei der Reduction des (nitrierten) Hydrazids von Spiegel beobachtete³ Bildung von Cantharidinlactam in befriedigender Weise erklären. Eine derartige Substanz müsste aber als Hydrazonsäure die äquimolekulare Kalimenge zu binden imstande sein.⁴ Das Hydrazid reagiert aber, wie ich schon gelegentlich erwähnte⁵ — ich habe den Versuch seither wiederholt — vollkommen neutral.

Wasseraustritt bei den Condensationen von Lactonen mit Phenylhydrazin ist nun zwar schon wiederholt beobachtet worden,⁶ aber in der Regel vereinigen sich die Lactone mit der Base ebenso wie mit freiem Hydrazin,⁷ ohne Wasseraustritt, beziehungsweise unter Aufspaltung des Ringes.

Ein derartiges primäres Additionsproduct stellt offenbar das sogenannte Hydrazonhydrat Spiegels dar, dem sonach die Formel

¹ Posen, Ann., 195, 144.

² Marckwald, Ber., 27, 1319.

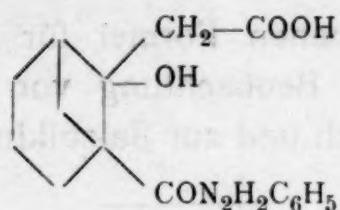
³ Ber., 26, 141.

⁴ Siehe die vorhergehende Abhandlung.

⁵ Monatshefte für Chemie, 18, 406.

⁶ Monatshefte für Chemie, 14, 394 gibt v. Hemmelmayr eine Literaturzusammenstellung.

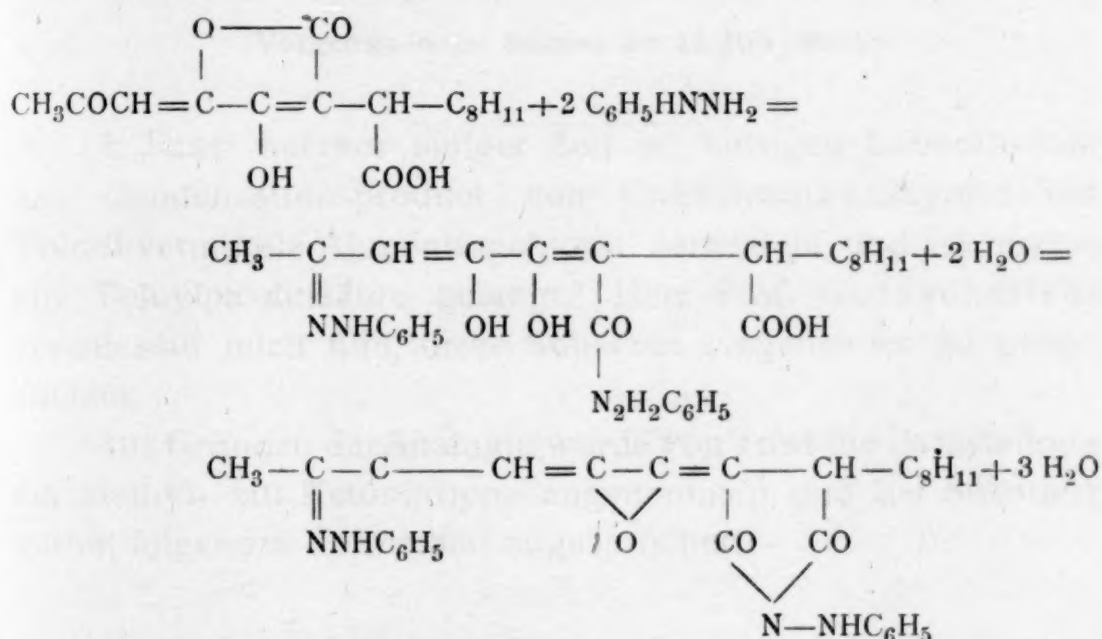
⁷ Wedel, Ber., 33, 766.



zuzuteilen ist.

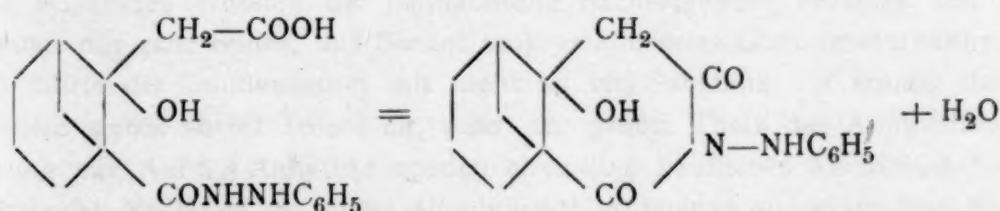
Finden sich nun in einem Molecüle neben der Hydrazidgruppe sowohl Hydroxyl als auch Carboxyl, so reagiert bei eintretender Wasserabspaltung der Hydrazinrest mit der COOH-Gruppe.

Als Beispiel für einen derartigen Reaktionsverlauf sei die von Wiedemann¹ untersuchte Decarbousninsäure, welche mit Phenylhydrazin im Sinne der Gleichungen



reagiert, angeführt.

Bei analogem Reaktionsverlaufe wird das Cantharidinhydrazonhydrat nach dem Schema:



in das neutral reagierende, äußerst stabile, cyclische Hydrazone übergeführt.

¹ Ann., 310, 297.

Mit der angegebenen Formel für das Hydrazonhydrat harmoniert auch die Beobachtung von Spiegel, dass das Hydrat in Alkali löslich und zur Salzbildung befähigt ist.

Herrn Prof. Dr. Pelikan und Herrn Dr. Gareis bin ich für die krystallographische Untersuchung des Cantharidin-äthyllactams zu großem Danke verpflichtet.

Über die *p*-Toluylicolinsäure und ihre Oxydationsproducte

von

Hugo Ludwig Fulda.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

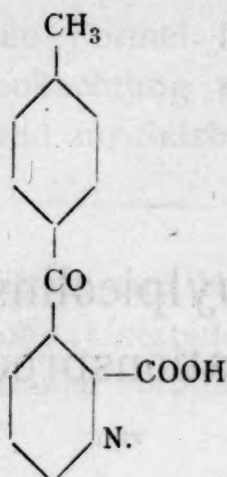
(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1900.)

A. Just¹ hat vor einiger Zeit im hiesigen Laboratorium das Condensationsproduct von Chinolinsäureanhydrid mit Toluol mittels Aluminiumchlorid dargestellt und ist hierbei zur Toluylicolinsäure gelangt.² Herr Prof. Goldschmiedt veranlasste mich nun, diese Substanz eingehender zu untersuchen.

Aus Gründen der Analogie wurde von Just die Parastellung der Methyl- zur Ketongruppe angenommen und der Substanz mithin folgendes Formelbild zugesprochen:

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 452.

² Bezüglich der Darstellung der Toluylicolinsäure habe ich mich im wesentlichen an die von Just gegebene Vorschrift gehalten. Anfangs machte es mir Schwierigkeiten, zum Condensationsproducte zu gelangen, doch wurden gute Ausbeuten erhalten bei Beobachtung nachfolgender Vorsicht. Ich verwendete nur ganz reines, aus Benzol umkrystallisiertes Chinolinsäureanhydrid und führte die Condensation mit nicht zu viel Substanz auf einmal durch; wendete hiebei soviel Toluol an, dass der größte Theil des Anhydrides in Lösung war. Auf 5 g Anhydrid wurden circa 20 g käufliches Aluminiumchlorid verbraucht. Nachdem die ganze Aluminiumchloridmenge zugesetzt war, wurde noch circa 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Das feste Reactionsproduct muss sehr langsam mit Wasser zersetzt werden, da eine starke Erhitzung desselben leicht Verharzung hervorruft. Die nach dem Wasserzusatze noch ungelöst gebliebenen Harze lösen sich in salzsäurehaltigem Wasser und liefern noch Condensationsproduct.



Diese Vermuthung fand jetzt ihre experimentelle Bestätigung. Die Spaltung der Säure durch Kalihydrat misslang, denn dieselbe erwies sich gegen eine 50-procentige Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre bei 250° als beständig, und auch schmelzendes Alkali griff die Substanz erst nach längerem Erhitzen an, zerstörte sie aber sodann vollständig. Auch die Oxydation mit Chromsäure führte nicht zum Ziele.

Schließlich wurde der nachfolgende erfolgreiche Versuch durchgeführt: 3 g Toluylpicolinsäure wurden in überschüssigem Alkali gelöst und die zur Oxydation des Pyridinkernes notwendige Menge Permanganat (10 Molecüle) in vierprocentiger Lösung allmählich zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Nach mehrstündigem Kochen war endlich die ganze Menge Permanganat aufgebraucht. Die über dem abgesetzten Braunstein stehende, farblose Flüssigkeit wurde abgegossen, der Braunstein mehrmals mit Wasser ausgekocht, die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbade eingeeengt und sodann mit Salzsäure angesäuert. Es fiel sofort ein weißes Pulver aus; dasselbe zeigte bei circa 270° eine geringe Sinterung und war bei 310° noch nicht geschmolzen. Das Pulver wurde mit viel Wasser ausgekocht. Dabei gieng nur ein verschwindend kleiner Theil desselben in Lösung, und auch dieser fiel aus der noch heißen Lösung gleich nach dem Filtrieren wieder aus. Die Substanz erwies sich also in Wasser als nahezu unlöslich. In Alkali löste es sich sofort auf und fiel nach der Neutralisation des letzteren mit Salzsäure wieder aus. Diese letztere Operation wurde behufs Reinigung der Substanz einigemal wiederholt. Im Reagenzrohre erhitzt, sublimierte die Substanz, nur ein ganz kleiner

Theil derselben, und zwar stets die im Rohre vorderste Partie, war deutlich geschmolzen, erstarrte aber sofort, sobald die Erhitzungsflamme weggenommen wurde; gleichzeitig war ein deutlicher Geruch nach Benzoesäure bemerkbar; im Rohre blieb eine kleine Quantität Kohle zurück.

Alle diese Beobachtungen sprachen dafür, dass in dem Producte Terephtalsäure vorliege, was auch thatsächlich durch die nachfolgenden Versuche unzweifelhaft festgestellt werden konnte.

1. Auch bei der Sublimation von reiner Terephtalsäure wurde stets das Auftreten von Benzoesäure, sowie das Zurückbleiben eines kohligen Rückstandes, beobachtet, Producte, die auf eine geringe Zersetzung der Terephtalsäure zurückzuführen sind, eine Eigenschaft der letzteren, die sich auch schon in der älteren Literatur (A. Cailliot) angeführt findet.¹

2. Terephtalsäure und die fragliche Substanz, in Capillarröhrchen gleichzeitig im Luftbade erhitzt, zeigten dieselbe Sublimationstemperatur.

3. Das Oxydationsproduct gibt, gleichwie die Terephtalsäure, ein schwerlösliches Barytsalz. Die aus Alkalisalzlösungen von Terephtalsäure und von dem Producte durch Säurezusatz erhaltenen Fällungen zeigten unter dem Mikroskope ganz gleiches Aussehen.

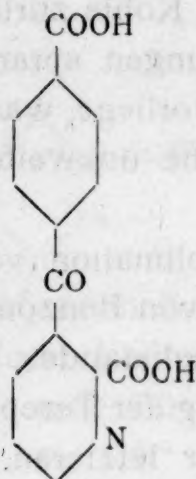
4. Endlich wurde zur Identificierung noch der Methylester der Säure herangezogen und nach dem von Baeyer² für den Terephtalsäuredimethylester empfohlenen Verfahren dargestellt. Die Substanz wurde zu diesem Behufe mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis Lösung eingetreten war, und dieselbe sodann in überschüssigen Methylalkohol eingegossen. Es schieden sich sofort Krystalle aus, die abgesaugt und aus Äthylalkohol umkrystallisiert wurden. Der so gewonnene Ester zeigte das für den Dimethylester der Terephtalsäure charakteristische Aussehen und schmolz wie dieser bei 140°. Da dieser Methylester die Terephtalsäure charakterisiert und auch die übrigen Eigenschaften beider Substanzen identisch

¹ Annalen der Chemie, 64, 377.

² Annalen der Chemie, 245, 140.

sind, so liegt in der durch Oxydation der Toluylpicolinsäure erhaltenen Substanz unzweifelhaft Terephtalsäure vor.

β -Benzoylpicolinsäure-*p*-Carbonsäure.



Wendet man nun aber die für die Oxydation der Methylgruppe der Toluylpicolinsäure allein berechnete Menge Permanganat (2 Molecüle) in vierprocentiger Lösung unter Zugabe überschüssigen Alkalis an, so findet, wie dies Limpricht¹ auch an der *p*-Tolyl-*o*-Benzoessäure beobachtete, bei circa 30 bis 40° die Oxydation der Methylgruppe allein statt. Nach 12- bis 24-stündigem Stehen ist die Lösung vollständig entfärbt. Es wurde vom abgeschiedenen Braunsteine abgossen, der letztere mehrmals mit Wasser ausgekocht, die erhaltenen Laugen vereinigt, auf dem Wasserbade eingengt und sodann mit Salzsäure neutralisiert. Es fällt sofort ein weißes Pulver aus. Durch weitere Concentration der Mutterlaugen konnte noch etwas von dem Oxydationsproducte erhalten werden. Das Product wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Im Capillarröhrchen erhitzt, zersetzte sich die Substanz bei 190° unter merklicher Gasentwicklung, ohne hiebei zu schmelzen, und zeigt bei 267° einen scharfen Schmelzpunkt. Die Ausbeuten betragen circa 50% der Theorie.

0.1141 g der lufttrockenen Substanz wurden in 15 cm³ Methylalkohol gelöst und bei der Titration 7.6 cm³ einer 1/10-normal methylalkoholischen Kalilauge verbraucht.

¹ Annalen der Chemie, 309, 96 bis 114.

Gefundenes Moleculargewicht	Berechnet für $C_{14}H_9NO_5 + H_2O$
300	289

0·2242 g der lufttrockenen Substanz gaben 0·4771 g Kohlensäure und 0·0746 g Wasser.

II. 0·1707 g der lufttrockenen Substanz gaben bei $t = 17\cdot5^\circ$ und $B = 726\text{ mm}$, $v = 8\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_9NO_5 + H_2O$
	I.	II.	
C	58·04	—	58·13
H	3·33	—	3·80
N	—	5·18	4·84

0·3020 g der lufttrockenen Substanz wurden im Wassertrockenschranke bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und ergaben hiebei eine Gewichtsabnahme von 0·0187 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9NO_5 + H_2O$
Krystallwasser	6·19	6·22

Die β -Benzoylpicolinsäure-*p*-Carbonsäure krystallisiert somit mit einem Molecül Wasser. Sie ist in Alkohol leicht, in Wasser schwerer löslich.

Cadmiumsalz $C_{14}H_7NO_5Cd$. Durch Kochen der absolut alkoholischen Lösung der Säure mit überschüssiger getrockneter Pottasche unter Rückfluss, bis in vorgelegtem Barytwasser keine Trübung mehr entstand, wurde zunächst das Kalisalz dargestellt. Es wurde von dem ungelöst gebliebenen Pottascheüberschusse abfiltriert und das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das Kalisalz hinterbleibt als schön-weiße, krystallinische Masse. Bei Zusatz von Cadmiumchloridlösung zur wässerigen Lösung des Kalisalzes fällt das sehr schwer lösliche, weiße Cadmiumsalz aus.

0·5860 g der bei 110° auf Gewichtsconstanz gebrachten Substanz ergaben 0·1985 g Cadmiumoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7NO_5Cd$
Cd	29·55	29·40

Dimethylester $C_{16}H_{13}NO_5$. 1·5 g der Säure wurden in methylalkoholischer Lösung mit circa 15 Tropfen concentrirter Schwefelsäure am Rückfluss durch 5 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in Wasser langsam einfließen gelassen. Es schied sich ein Öl aus, welches der Lösung durch Äther entzogen wurde. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers ein farbloses Öl, welches sehr rasch durch Reiben mit einem Glasstabe zur Krystallisation gebracht werden konnte. Bei einer erneuerten Darstellung des Esters, schied sich derselbe sofort nach dem Eingießen der methylalkoholischen Lösung in Wasser krystallinisch aus.

0·2064 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung 0·3151 g Jodsilber.

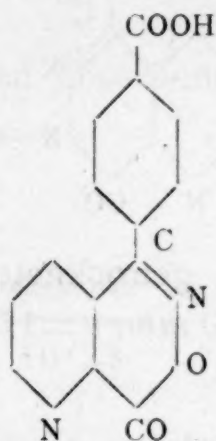
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_5$
CH_3O	20·15	20·73

Der Ester bildet lange, farblose Nadeln, die nach der Krystallisation aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 110 bis 111° zeigen. In Alkohol und Äther ist er sehr leicht löslich.

Oximanhydrid (Phenylpyrid-*o*-Oxazinon-*p*-Carbonsäure). 2 g der Säure wurden in wässerig alkoholischer Lösung mit 4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 12 g Ätzkali versetzt und die Lösung durch 48 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die alkalische Lösung am Wasserbade concentrirt und sodann mit Salzsäure angesäuert. Es fallen mikroskopisch kleine, weiße Krystalle vom Schmelzpunkte 300° aus. Das Schmelzen erfolgt unter Zersetzung. Die Substanz, mit concentrirter Salzsäure gekocht, spaltet kein Hydroxylamin

ab, denn nach Zusatz von überschüssigem Alkali wurde Fehling'sche Lösung nicht reduziert. Schon daraus durfte der Schluss gezogen werden, dass hier die Isonitroso- und die Carboxylgruppe, unter Wasseraustritt, reagiert haben. Dies wurde durch die Analyse bestätigt. Die Substanz ist demnach als eine Phenylpyrid-*o*-Oxazinon-*p*-Carbonsäure zu bezeichnen.



- I. 0.1568 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.3591 g Kohlensäure und 0.0455 g Wasser:
 II. 0.1624 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei $t=18^\circ$ und $B=733\text{ mm}$, $v=15.3\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

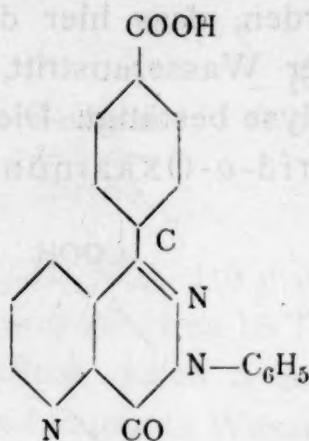
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$
C	62.45	—	62.68
H	3.22	—	2.99
N	—	10.45	10.44

Das Oximanhydrid ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, in Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol nahezu unlöslich, in Alkali und Alkalicarbonaten löslich.

Phenylhydrazonanhydrid (1*n*-Phenyl-3-Phenylchinolinazon-*p*-Carbonsäure). 2 g der Säure wurden in äthylalkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin im Überschusse kurze Zeit am Rückflusse erhitzt. Die Lösung wurde sodann mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert. Das Hydrazonanhydrid schied sich in Form einer gelben Krystallmasse aus, die abfiltriert und mit Alkohol gewaschen wurde. Auch hier ergab die Analyse die Anhydridnatur dieser Substanz,

welche daher als 1*n*-Phenyl-3-Phenylchinolinazon-*p*-Carbonsäure anzusprechen ist.



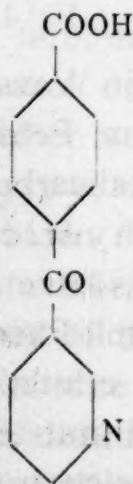
0.1602 g der bei 100° getrockneten Substanz ergaben bei $t=20^\circ$ und $B=740\text{ mm}$, $v=17.8\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$
N	12.44	12.24

Im Capillarröhrchen erhitzt, war die Substanz bei 320° noch nicht geschmolzen. Das Hydrazonanhydrid ist in Wasser und Alkohol nahezu unlöslich. Es löst sich in Natriumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung. Mit Eisenchlorid und concentrirter Schwefelsäure, ergibt es eine schön smaragdgrüne Färbung.

β -Phenylpyridylketon-*p*-Carbonsäure.



Wie schon erwähnt, spaltet die vorbesprochene Dicarbonsäure beim Erhitzen ein Molecül Kohlendioxyd ab. Es resultiert

eine einbasische Säure, welche isomer ist mit der Benzoylnicotinsäure und der Toluylpicolinsäure. Zweckmäßig wird die Abspaltung der Kohlensäure durch Erhitzen der Dicarbonsäure im Trockenschranke auf 100 bis 210° bis zur Gewichtsconstanz erzielt. Die Abspaltung erfolgt quantitativ, was durch Absorption und Wägung der abgespaltenen Kohlensäure in einem Natronkalkrohre nachgewiesen wurde.

0.2825 g der wasserfreien Dicarbonsäure ergaben 0.0460 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9NO_5$
CO ₂	16.28	16.23

Der Erhitzungsrückstand ist ziemlich dunkel gefärbt und zeigte den Schmelzpunkt 265°. Dabei konnte beobachtet werden, dass ein kleiner Theil der Substanz sublimierte und sich in Form feiner, weißer Nadelchen an der Wand des Rohres, in dem die Kohlensäureabspaltung durchgeführt wurde, abgesetzt hatte. Es ist ziemlich mühsam, die Substanz völlig weiß zu erhalten. Zweckmäßig wird zu diesem Behufe der Erhitzungsrückstand zunächst in Kalilauge gelöst, aus der Lösung durch Neutralisation mit Salzsäure wieder gefällt, abfiltriert und mit Wasser gut gewaschen. Sodann wird in Alkali gelöst und längere Zeit am Rückfluss mit gut entfärbender Thierkohle gekocht. Wird diese letztere Operation mehrmals wiederholt, so wird die Monocarbonsäure schließlich in schön seidenglänzenden, farblosen Blättchen vom scharfen Schmelzpunkte 267° erhalten. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol schwer löslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0.1526 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.3807 g Kohlensäure und 0.0602 g Wasser.
- II. 0.1517 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei $t = 21^\circ$ und $B = 741 \text{ mm}$, $v = 9 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{13}H_9NO_3$
C	68·04	—	68·72
H	4·39	—	3·99
N	—	6·57	6·17

Chlorhydrat $C_{13}H_9NO_3 \cdot HCl$. Die Säure wurde in concentrirter Salzsäure in der Wärme gelöst. Nach dem Abkühlen krystallisiert das salzsaure Salz derselben in gelblich weißen, verfilzten Nadeln aus, die abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im Vacuum über Ätzkali und concentrirter Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurden. Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Es beginnt etwas oberhalb des Schmelzpunktes der freien Säure sich im Capillarröhrchen zu verflüssigen, unter gleichzeitiger Abspaltung von Chlorwassertoff.

Behufs Analyse wurde die gewogene Menge des Chlorhydrates in Wasser unter genügendem Zusatze von Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat gefällt.

0·2577 g Substanz ergaben 0·1399 g Silberchlorid.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{13}H_9NO_3 \cdot HCl$
HCl	13·80	13·85

Silbersalz $C_{13}H_9NO_3 Ag$. Dasselbe wurde in der Weise erhalten, dass eine gewogene Menge der Säure in Wasser suspendiert mit $\frac{1}{10}$ -normal Kalilauge nahezu austitriert wurde. Sodann wurde von der noch ungelöst gebliebenen Säure abfiltriert und das Filtrat mit Silbernitrat versetzt. Das Silbersalz wird als weißes, amorphes Pulver gefällt, welches abfiltriert, nachgewaschen und bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde. Das Salz erweist sich als lichtbeständig.

Zur Analyse wurde die gewogene Menge des Silbersalzes in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und sodann mit Salzsäure gefällt.

0·3285 g Substanz ergaben 0·1381 g Silberchlorid.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_8NO_3Ag$
Ag	31·64	32·33

Cadmiumsalz $(C_{13}H_7NO_3)_2Cd + H_2O$. Die mit der zur Neutralisation genau erforderlichen Menge Alkali versetzte Lösung der Säure wurde mit Cadmiumchloridlösung versetzt. Das Cadmiumsalz fällt in Form schöner, zu Aggregaten vereinigten Blättchen aus.

0·3169 g des lufttrockenen Salzes zeigten beim Erhitzen auf 110° bis zur Gewichtsconstanz eine Gewichtsabnahme von 0·009 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_7NO_3)_2Cd + H_2O$
Krystallwasser	2·93	3·09

Der Analyse entsprechend krystallisiert sohin dieses Salz mit einem Molecüle Wasser.

Phenylhydrazon $C_{19}H_{15}N_3O$. Die äthylalkoholische Lösung der Ketonsäure wurde mit einem Überschusse von Phenylhydrazin versetzt und circa eine Stunde am Rückfluss erhitzt. Das Reactionsproduct sodann in Wasser eingegossen und mit Essigsäure angesäuert, scheidet das Hydrazon in Form mikroskopisch kleiner, gelber Kryställchen aus. Es ist in Alkohol sehr schwer löslich und zeigt aus demselben umkrystallisiert, unter Zersetzung den Schmelzpunkt 246 bis 248°. In Alkali und Alkalicarbonaten ist das Hydrazon löslich.

0·1564 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei $t = 19^\circ$ und $B = 743 \text{ mm}$, $v = 18·8 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3O$
N	13·50	13·25

Es ist beabsichtigt, die Untersuchung auch auf Condensationsproducte der Chinolinsäure mit Homologen des Toluols auszudehnen, sowie auch Homologe der Benzoylnicotinsäure darzustellen.

Bisher wurde das Condensationsproduct der Chinolinsäure mit *o*-Xylol als wohl charakterisierte Substanz erhalten und soll diese, sowie ihre Derivate Gegenstand einer nächsten Abhandlung sein.

Die Beschaffung des Materiales zu vorstehenden und nachfolgenden Untersuchungen wurde mir durch eine Subvention von Seite der »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« erleichtert, wofür ich gelegentlich der Publication dieser Abhandlung der »Gesellschaft« meinen wärmsten Dank ausspreche.

Über den Einfluss der eintretenden Radicale auf die Tautomerie des Phloroglucins

von

Felix Kaufler.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1900.)

Der Umstand, dass das Phloroglucin sich bei gewissen Reactionen als Keton, bei anderen als Phenol verhält, war die Veranlassung, die Bedingungen, von denen dieses differente Verhalten abhängt, einer Untersuchung zu unterziehen, um hiedurch Anhaltspunkte für das Verständnis des Verhaltens dieses Körpers zu gewinnen.

In der vorliegenden Arbeit wurden nur solche Körper untersucht, welche durch Einwirkung von Halogenderivaten auf Phloroglucin in Gegenwart von Alkali entstehen.

Von den auf solche Weise entstehenden Substanzen sind folgende unzweifelhaft als Derivate der Phenolform aufzufassen: Die durch Chloracetessigester gebildeten Furanderivate,¹ das Triacetylphloroglucin, sowie das Tribenzoylphloroglucin. Bezüglich des letzteren bestand eine Unklarheit infolge der Angabe von Skraup,² dass bei der Verseifung zwar die gesammte Benzoesäure, aber fast kein Phloroglucin erhalten wird. Eine Wiederholung des bezüglichen Versuches war daher geboten.

Das Tribenzoylphloroglucin wurde mit mäßig concentrirtem alkoholischen Kali vier Stunden gekocht und die

¹ Lang, B., XIX, 2934.

² Skraup, Monatshefte für Chemie, X, 723.

verdünnte Lösung mit Kohlensäure gesättigt, wodurch das Phloroglucin quantitativ aus der Kaliverbindung freigemacht wird. Nach dem Ausschütteln der Lösung mit Amylalkohol und Übertreiben desselben mit Wasserdampf krystallisierte aus dem Rückstande das Phloroglucin in reichlicher Menge aus und wurde durch Schmelzpunkt (200°) und Krystallwasserbestimmung identifiziert.

0.3254 g Substanz verloren bei 100° 0.0716 g Wasser, entsprechend 22.00%.
Berechnet aus $C_6H_6O_3 + 2H_2O$ 22.22% H_2O .

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass im geschlossenen Röhrchen der Schmelzpunkt des Hydrates $C_6H_6O_3 + 2H_2O$ bei 113 bis 116° liegt, und dass bei schnellem Erhitzen auch im offenen Röhrchen bei dieser Temperatur ein vorübergehendes Schmelzen beobachtet werden kann.

Es erscheint somit für das Tribenzoylphloroglucin ein völlig normales Verhalten als Benzoessäurephloroglucinester festgestellt.

Bei der Leichtigkeit, mit der sich in das Phloroglucinmolekül Kohlensäure einführen lässt, war es von Interesse, die Reaction von Chlorkohlensäureester auf Phloroglucin durchzuführen, wie dies bereits Weidel und Wenzel¹ bei den Homologen gethan haben, und zu untersuchen, ob der entstehende Körper thatsächlich ein echter Kohlensäureester des Phloroglucins sei.

Beim Schütteln von einem Moleküle Phloroglucin in einer wässrigen Lösung von vier Molekülen Kaliumhydroxyd unter langsamem Zusatze von fünf Molekülen Chlorkohlensäureester bei sehr guter Kühlung entstand ein Öl, welches, ausgeäthert und getrocknet, bei 19 mm zwischen $245\frac{1}{2}$ und 247° (uncorr.) vollständig überdestillierte; in der Kältemischung wurde es fest, ohne zu krystallisieren.

I. 0.2023 g Substanz ergaben 0.3880 g Kohlensäure und 0.0970 g Wasser.

II. 0.1948 g Substanz ergaben nach Zeisel 0.3808 g Jodsilber.

III. 0.2228 g Substanz ergaben nach Zeisel 0.4337 g Jodsilber.

¹ Weidel und Wenzel, Monatshefte für Chemie, XIX, 229, 266.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	$C_6H_3OH(OCOOC_2H_5)_2$	$C_6H_3(OCOOC_2H_5)_3$
C	52·31	—	—	53·33	52·63
H	5·33	—	—	5·18	5·26
OC_2H_5 ..	—	37·46	37·31	33·33	39·47

Nachdem bei höher äthoxylirten Körpern der Phloroglucinreihe sich oft ein Minus in der erhaltenen Äthoxylzahl zeigt, so ist mit Rücksicht auf das Resultat der Verbrennung der Körper als Phloroglucintriäthyltrikohlensäureester zu bezeichnen.

Behufs Verseifung wurde die alkoholische Lösung des Körpers mit alkoholischem Natron versetzt. Nach mehrstündigem Stehen war totale Verseifung eingetreten. Beim Ansäuern der Lösung in der Kälte zeigte sich keinerlei Fällung; es war also keine Carbonsäure gebildet worden. Die Isolierung des Phloroglucins wurde auch hier durch Einleiten von Kohlensäure vorgenommen und die entsprechende Menge desselben zurückerhalten. Nachdem der Körper auch sonst mit dem Phloroglucintricarbonsäureester keine Ähnlichkeit zeigt, beispielsweise bei dem Versuche, ihn zu acetylieren, langsam unter Alkohol- und Kohlensäureabspaltung in das Triacetylphloroglucin übergeführt wird, so ist er als Derivat des Phloroglucins in der Phenolform anzusprechen.

Wurde die Darstellung des Kohlensäureesters nicht in der Kälte durchgeführt, so ergab das Product niedrigere Äthoxylzahlen; die Versuche, einen Dikohlensäureester herzustellen, scheiterten jedoch an der leichten Verseifbarkeit der Körper, die eine Trennung in einen alkalilöslichen und unlöslichen Theil unmöglich machten, indem beim Versetzen der ätherischen Lösung mit Kali schon vollständige Zersetzung eintrat und das Kalilösliche vorwiegend Phloroglucin war.

Von den Derivaten des Phloroglucins in der Ketoform, die durch Reaction mit Halogenderivaten in Gegenwart von Alkali entstehen, sind bis jetzt bekannt das Hexa-, Penta- und Tetramethylphloroglucin, die Monomethyläther des Penta- und Tetramethylphloroglucins, sowie die analogen Äthylderivate, die

sämmtlich beim Kochen von alkalischer Phloroglucinlösung mit Halogenalkyl entstehen, und zwar sind diese Pseudoäther die einzigen nachgewiesenen Producte dieser Reaction.

Nachdem Lang in seiner bereits angeführten Arbeit bei Anwendung von drei Molecülen Natrium auf ein Molecül Phloroglucin in absolut alkoholischer Lösung Resultate erzielt hatte, die sich nur aus einem Salze $C_6H_3OH(ONa)_2$, respective $C_6H_3(ONa)_3$ erklären lassen, so dass er direct von Dinatrium- und Trinatriumphloroglucin spricht, so wurde, genau entsprechend seinen Angaben, Phloroglucin in absolutem Alkohol gelöst, die drei Atomen Natrium entsprechende Menge in absolutem Alkohol hinzugefügt und hierauf mit einem Überschusse von Jodmethyl zehn Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in einen alkalilöslichen und einen unlöslichen Theil zerlegt.

Der unlösliche Theil war ein Öl, aus dem lange Nadeln auskrystallisierten, die auf Thonplatten vom Öle befreit und, aus Petroläther umkrystallisiert, bei 77° schmolzen und vollständig die Krystallform und die Löslichkeitsverhältnisse des Hexamethylphloroglucins zeigten (Schmelzpunkt 80 bis 83°).

Eine Methoxylbestimmung (von 0.2161 g Substanz) ergab die vollständige Abwesenheit von Methoxylgruppen.

- I. 0.2162 g Substanz ergaben 0.5372 g Kohlensäure und 0.1580 g Wasser.
 II. 0.1728 g Substanz ergaben 0.4321 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6(CH_3)_6O_3$
C	67.80	68.20	68.51
H	8.12	—	8.57

Das von den Krystallen abgesaugte Öl war aller Wahrscheinlichkeit nach Pentamethylphloroglucinmonomethyläther.

Der alkalilösliche Theil wurde mit Wasserdampf überdestilliert. Die Methoxylbestimmung des mit Wasserdämpfen flüchtigen Antheiles ergab nur Spuren von Methoxyl, die von Verunreinigungen herrühren dürften. Die Anwesenheit von echten Äthern in irgendwie namhafter Menge ist somit auch in diesem Antheile ausgeschlossen.

Hieraus geht hervor, dass die Menge des Alkalis ganz ohne Einfluss auf den Ort des Eintrittes der Alkylgruppen ist und dass anderseits auch die ausschließliche Anwesenheit des von Lang supponierten Trinatriumphloroglucins in der Lösung einigermaßen fraglich erscheint. Dagegen spricht auch der Umstand, dass der durch drei Atome Natrium in absolut alkoholischer Phloroglucinlösung entstehende Niederschlag seiner Zusammensetzung nach zwischen das Mono- und Dinatriumsalz fällt; allerdings war wegen der leichten Zersetzlichkeit dieses Körpers eine genaue Analyse unmöglich.

Wurden die Lösungen von Phloroglucin und Natrium nach ihrer Vereinigung im Vacuum eingedampft und getrocknet, so reagierte der Rückstand beim Kochen mit Jodmethyl weder unter Bildung von echten Äthern, noch von Pseudoderivaten des Phloroglucins, indem beim Einleiten von Kohlensäure in die wässrige Lösung des Rückstandes und Ausäthern nur Phloroglucin erhalten wurde, wie die Analyse des aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Productes beweist.

Der Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Röhrchen lag bei 113 bis 116°, jener im offenen bei 204°, es lag somit reines Phloroglucin ohne jede Beimengung der viel tiefer schmelzenden Äther oder Pseudoäther vor.

Es ist somit ziemlich unwahrscheinlich, dass wir die Alkylierung derart auffassen können, als ob direct an Stelle des Metalles das Alkyl trete.

Benzyläther des Phloroglucins.

Nachdem weder Variationen in der Metallmenge, noch im Lösungsmittel von Einfluss bezüglich der Bildung von Pseudoäthern waren, so wurden Versuche mit anderen halogenisierten Kohlenwasserstoffen angestellt, die mit den bereits angewendeten — Methyl- und Äthyljodid — ähnlich sind. Zunächst wurde auf ganz analoge Weise, wie Herzig und Zeisel die Pseudoäther des Phloroglucins dargestellt haben, Benzylchlorid auf alkalische Phloroglucinlösung einwirken gelassen, und zwar im Mengenverhältnisse von 8 Moleculen Benzylchlorid auf die alkoholische Lösung von 7 Moleculen Kaliumhydroxyd und 1 Molecul Phloroglucin.

Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb eine schmierige Masse, die in Äther aufgenommen und in einen alkalilöslichen und alkaliunlöslichen Theil getrennt wurde.

Alkalilöslicher Theil.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fiel eine klebrige braune Masse aus, die zur Reinigung in Lauge, der etwas Alkohol zugesetzt war, aufgelöst und fractioniert mit Säure ausgefällt wurde. Die reinste Fraction wurde in Eisessig gelöst, mit Wasser fractioniert ausgefällt und das Verfahren so oft wiederholt, bis der Schmelzpunkt constant war. So wurde ein feines lichtgelbes Pulver erhalten, das bei 62 bis 64° schmilzt, in den meisten Solventien sehr leicht löslich ist, aus Alkohol oder Aceton durch Wasser als Öl ausgefällt wird und in kristallisierter Form nicht erhalten werden konnte.

0·1909 g Substanz ergaben 0·5480 g Kohlensäure und 0·0995 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3OH(OC_7H_7)_2$
C	78·29	78·43
H	5·79	5·88

Es entstand somit der Phloroglucindibenzyläther.

Alkaliunlöslicher Theil.

Nach der Entfernung des alkalilöslichen Antheiles hinterblieb nach dem Abdestillieren des Äthers das Alkaliunlösliche im Gemische mit Benzylalkohol und Benzylchlorid, die im Vacuum bei 140° abdestilliert wurden. Durch eine Analyse des so zurückbleibenden Rohproductes wurde zunächst constatirt, dass eine Bildung von mehr als dreifach substituierten Benzylderivaten des Phloroglucins nicht eingetreten war. Die Reinigung geschah auch hier durch wiederholte fractionierte Fällung aus Eisessig. Der gereinigte Körper schmilzt bei 39 bis 41° und zeigt in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen Übereinstimmung mit dem Dibenzylderivat.

0·1845 g Substanz ergaben 0·5561 g Kohlensäure und 0·1002 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_7H_7)_3$
C	82·20	81·82
H	6·03	6·06

Der Umstand, dass bei der Benzylierung nur ein alkali-lösliches Diderivat und ein alkaliunlösliches Triderivat entstehen, lässt sich nicht anders erklären, als dass beide Körper die echten Dibenzyl-, respective Tribenzyläther des Phloroglucins sind.

Die Phloroglucinbenzyläther sind äußerst beständig; es gelang weder durch alkoholisches Kali, noch durch Schwefelsäure verschiedener Concentration eine Verseifung herbeizuführen. Rauchende Jodwasserstoffsäure spaltet beim Erhitzen zwar Benzyljodid ab, gleichzeitig verharzt jedoch der Rückstand.

Wird zur Bildung der Benzyläther anstatt Benzylchlorid Benzyljodid angewendet, so sind die entstehenden Producte dieselben, so dass also dem Halogen ein Einfluss auf den Gang der Reaction bei der Bildung von echten Äthern nicht zugeschrieben werden kann.

Benzyläther des Dimethylphloroglucins.

Analog wie das Phloroglucin wurde Dimethylphloroglucin benzyliert und die entstehenden Körper auf gleiche Weise gereinigt.

Dimethylphloroglucindibenzyläther, Sm. P. 60°:

0·1909 g Substanz ergaben 0·5549 g Kohlensäure und 0·1135 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2OH(OC_7H_7)_2$
C	79·27	79·05
H	6·60	6·59

Dimethylphloroglucintribenzyläther-Öl, das bei gewöhnlicher Temperatur erstarrte, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen:

0·1984 g Substanz ergaben 0·5935 g Kohlensäure und 0·1172 g Wasser

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OC_7H_7)_3$
C	81·60	82·02
H	6·57	6·57

Die Benzylierung des Dimethylphloroglucins verläuft somit ganz gleich mit jener des Phloroglucins, und nachdem die entstehenden Producte sich vollständig analog verhalten, wurde von der Darstellung der Benzylderivate der übrigen Phloroglucinhomologen abgesehen.

Die Ursache, warum das Benzylchlorid vollständig verschieden von den niederen Halogenalkylen reagiert, kann entweder in der elektronegativen Natur der Phenylgruppe oder in der Größe, beziehungsweise in der räumlichen Configuration des Benzylrestes erblickt werden. Um hier eine Entscheidung treffen zu können, wurde die Reaction der nächsten Homologen des Äthyljodids — des Propyl- und Isopropyljodids — auf das Phloroglucin untersucht. Nachdem es sich hier nur um den Nachweis handelte, in welcher Form das Phloroglucin reagiert, wurde nur der alkaliunlösliche Antheil des Reaktionsgemisches untersucht, zumal da die Reinigung des alkalilöslichen Theiles infolge seiner Zersetzung bei der Destillation im Vacuum schwierig gewesen wäre.

Die Darstellung der Propyl- und Isopropylderivate geschah nach dem bekannten von Herzig und Zeisel für die Alkylierung angegebenen Verfahren. Die ätherische Lösung des Alkaliunlöslichen wurde wiederholt mit schwefliger Säure und mit Alkali gewaschen, nach dem Abdestillieren des Äthers der Rückstand im Vacuum getrocknet und destilliert.

I. Reaction von Normalpropyljodid auf Phloroglucin.

Das alkaliunlösliche Reactionsproduct war ein lichtgelbes Öl, das bei 22 *mm* zwischen 190° und 217° übergieng. In der Kältemischung wurde es fest, ohne zu krystallisieren. Die Producte von zwei Darstellungen, bei denen im ersten Falle (Darst. I) auf 1 Molecül Phloroglucin 6 Molecüle KOH und 7 Molecüle C_3H_7J , im zweiten Falle (Darst. II) $7\frac{1}{2}$ Molecüle

KOH und $8\frac{1}{2}$ Molecüle C_3H_7J in Anwendung gekommen waren, ergaben folgende Analysenresultate:

Darst. I. 0·2177 g Substanz ergaben 0·5884 g Kohlensäure und 0·2067 g Wasser.

0·2289 g Substanz ergaben nach Zeisel 0·2013 g Jodsilber.

Darst. II. 0·1491 g Substanz ergaben 0·4020 g Kohlensäure.

0·1444 g Substanz ergaben nach Zeisel 0·1341 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	Tetrapropyl- phloroglucin	Pentapropyl- phloroglucin
O	73·71	73·54	73·47	75·00
H	10·54	—	10·20	10·71
OC_3H_7	22·08	23·35	—	—

II. Reaction von Isopropyljodid auf Phloroglucin.

Der alkaliumlösliche Antheil des Reactionsproductes war ein gelbliches Öl, das bei 15 mm zwischen 180° und 188° übergieng und in der Kältemischung fest wurde, ohne zu krystallisieren. Auch hier wurden zwei Darstellungen mit denselben Mengenverhältnissen wie beim Phloroglucin vorgenommen.

Darst. I. 0·1920 g Substanz ergaben 0·5101 g Kohlensäure und 0·1764 g Wasser.

0·1778 g Substanz ergaben nach Zeisel 0·3710 g Jodsilber.

Darst. II. 0·1506 g Substanz ergaben 0·4019 g Kohlensäure und 0·1305 g Wasser.

0·1769 g Substanz ergaben nach Zeisel 0·3770 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	Triisopropyl- phloroglucin	Tetraisopropyl- phloroglucin
C	72·45	72·77	71·43	73·47
H	10·20	9·63	9·52	10·20
OC_3H_7	52·4	53·5	—	—

Aus den Analysenresultaten ergibt sich zunächst, dass durch Normalpropyljodid mehr Alkylreste eintreten, als durch

Isopropyljodid, indem das Reactionsproduct mit Isopropyljodid in der Mitte zwischen einem Tri- und einem Tetrasubstitutionsproducte steht, während die Zusammensetzung des mit Normalpropyljodid erhaltenen zwischen Tetra- und Pentapropylphloroglucin liegt, wenngleich näher zum Tetrasubstitutionsproducte. Über die Stelle, an der die Substitution eingetreten ist, gibt die Zeisel'sche Alkoxybestimmung Aufschluss, indem sie die Zahl der an Sauerstoff gebundenen Alkylgruppen bestimmen lässt, und somit die Vertheilung der Alkylgruppen zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff anzeigt. Berechnet man aus den Analysen die durchschnittlich in ein Molecül Phloroglucin eingetretenen Alkylgruppen, sowie die Zahl der an Sauerstoff gebundenen, so ergeben sich folgende Resultate:

		Eingetretene C ₃ H ₇ -Gruppen		
		Totale	an O gebunden	in den Kern
Propyl.....	I	4·14	1·12	3·02
	II	4·04	1·17	2·87
Isopropyl	I	3·44	2·40	1·04
	II	3·62	2·52	1·10

Für die anderen analogen, in dieser Arbeit betrachteten Substitutionsproducte ergibt sich folgendes Bild:

		Eingetretene Substituenten		
		Totale	an O gebunden	in den Kern
Methyl, Äthyl	Maximum.....	6	0	6
	Minimum	5	1	4
Benzyl		3	3	0
Acidyl		3	3	0

Während also Propyljodid der Hauptmenge nach anscheinend unter Bildung von bisecundären kernsubstituierten Monoäthern und wenig höher alkoxyhaltigen Körpern reagiert, bewirkt Isopropyljodid die Entstehung eines Gemisches von Äthern, unter denen der echte Triäther in erheblicher Menge vorhanden sein muss und das von Monoäthern höchstens geringe Spuren enthalten kann. Die Propylgruppe schließt sich somit an die Methyl- und Äthylgruppe an, bei denen sich im alkaliumlöslichen Theile Körper wie Tetramethylphloroglucinmonomethyläther und Pentamethylphloroglucinmonomethyläther vorfinden. Allerdings findet schon vom Äthyl zum Propyl eine Abnahme in der Bildung von Pseudoäthern statt, indem unter den entstehenden alkaliumlöslichen Substitutionsproducten des Methyls und Äthyls keines weniger als fünf Alkylgruppen und unter diesen höchstens eine an Sauerstoff gebundene enthält und sogar — beim Methyl — sehr beträchtliche Mengen alkoxy-freies Product (Hexaalkylphloroglucin) entstehen, während beim Propyl der Durchschnitt der eingetretenen Alkylgruppen stark unter fünf liegt und der Durchschnitt der an Sauerstoff gebundenen etwas mehr als eine beträgt. Noch weit mehr entfernen sich hievon die Isopropylsubstitutionsproducte, die sich schon den echten Phenolderivaten nähern, da hier die Kernsubstitution gegenüber der Ätherbildung stark zurücktritt.

Dieses von der Größe des Alkyls abhängige verschiedene Verhalten macht sich bereits beim Übergange vom Methyl zum Äthyl geltend, indem hier — wenn auch die entstehenden Producte genau analog sind — in den relativen Mengenverhältnissen insoferne ein Unterschied zu bemerken ist, als bei der Methylierung das Hexamethylphloroglucin eines der Hauptproducte ist, während bei der Äthylierung das Hexaäthylphloroglucin nur in sehr untergeordneter Menge entsteht.

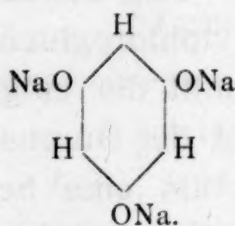
Die Art und Weise, in der halogenisierte Kohlenwasserstoffe mit dem Phloroglucin reagieren, ist somit abhängig von der Größe und der räumlichen Configuration des eintretenden Substituenten, indem bei größer werdendem Molecül und bei Verzweigung der Kohlenstoffkette die Tendenz zur Bildung von Pseudoäthern mehr und mehr zurücktritt, um beim Benzylreste vollständig zu verschwinden; man könnte

nun allerdings dem elektronegativen Charakter der Phenylgruppe einen Einfluss zuschreiben, allein auch ohne diese Annahme erscheint der Reaktionsverlauf vollständig plausibel, so dass voraussichtlich auch schon bei genügend großen und verzweigten aliphatischen Ketten, wie beim Tertiärbutyl, nur echte Äther entstehen werden.

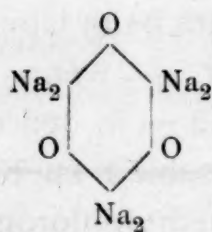
Sauerstoffhaltige Radicale reagieren ausschließlich mit der Phenolform.

Versucht man, sich diesen Reaktionsverlauf auf Grund des bisher angenommenen Schemas vorzustellen, nach dem die Alkylierung als Ersatz eines Metallatoms durch Eintritt von Alkyl an derselben Stelle aufgefasst wird, so stößt man auf erhebliche Schwierigkeiten.

Die Reaction mit einer Reihe von Körpern, z. B. mit Benzylchlorid, Acetylchlorid, veranlasst zur Annahme der Existenz eines Salzes:



Die Entstehung der Hexaalkylderivate steht in Gegensatz zu dieser Annahme und lässt sich am einfachsten durch die Anwesenheit des Salzes



erklären.

Keine der beiden hypothetischen Verbindungen genügt aber zur Erklärung der Verhältnisse bei der Reaction mit Propyljodid und Isopropyljodid.

Nach dem Ergebnisse der Titration und der Neutralisationswärme wäre am ehesten ein — allerdings stark hydrolysiertes — Dinatriumsalz anzunehmen.¹

¹ Herzig und Kaserer, Monatshefte für Chemie, XXI.

Diese Schwierigkeit lässt sich aber umgehen, wenn man in der Lösung alle tautomeren Salze des Phloroglucins als nebeneinander existierend annimmt.

Wenn nun je nach der Größe und räumlichen Anordnung der Radicale die Reaction entweder nur mit den tertiären oder nur mit den secundären Formen der Salze vor sich gehen sollte, so wäre im Verschwinden der einen Form die Möglichkeit oder vielmehr die Nothwendigkeit der Neubildung derselben immer wieder gegeben, und so wäre es erklärt, dass die Endproducte nur von der einen Art sind, während in der Lösung Salze verschiedener Formen existieren.

Für diese Auffassung ist es selbstverständlich ganz gleichgiltig, ob man die Reaction den ionisierten oder nichtionisierten Salzen zuschreibt.

Es muss aber betont werden, dass die neuerdings von Nef¹ entwickelte Theorie der Alkylierung in diesem Falle auch vollkommen genügt, insoferne als sie das gesammte vorliegende experimentelle Material ebenso gut aufklärt wie die vorerwähnte Vorstellungsweise.

Nach Nef ist die Rolle des Alkalis bei der Alkylierung die, dass es aus den halogenisierten Kohlenwasserstoffen Halogenwasserstoff abspaltet. Die so entstandenen zweiwertigen Reste lagern dann das zu alkylierende Product an, welches infolge der Hydrolyse immer zum Theile im freien Zustande vorhanden sein muss.

Die Art des entstandenen Körpers hängt in unserem Falle dann wieder nur davon ab, in welcher Richtung — je nach seiner Configuration — der zweiwertige Rest das Phloroglucin anzulagern befähigt ist. Die Reaction mit Säurechloriden lässt sich ganz analog durch Addition der zweiwertigen Gruppe $\text{RC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} - \\ \diagdown \text{Cl} \end{smallmatrix}$ und darauffolgende Halogenwasserstoffabspaltung erklären.

Zur vollkommenen Aufhellung der in Betracht kommenden Verhältnisse müssen beide Arten der Auffassung die tautomeren Reaktionsformen des Phloroglucins als gegeben annehmen,

¹ Nef, Annalen, 270 267, 280 291, 298 202.

insoferne, als dieselben sich nicht als Konsequenzen dieser Theorien ergeben.

Bei auftretenden sterischen oder anderen Verhinderungen muss in beiden Fällen die durch den Sauerstoff vermittelte Substitution, respective Anlagerung, als die bevorzugte angesehen werden. Dies steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Bischoff,¹ welcher im Falle sterischer Hinderung die Verkettung mittelst Sauerstoff constatieren konnte.

Dort, wo mit der einzuführenden Gruppe bereits größere Atomcomplexe — wie beim Benzylreste — verbunden sind, wird eine Substitution oder Anlagerung des Phloroglucinkernes räumlich verhindert sein, und die Reaction mit dem Hydroxylwasserstoff stattfinden; bei kleinen Gruppen ist die Kernanlagerung, respective Kernsubstitution möglich und findet nach Analogie der Methylierung entocarbonyler Methylengruppen ungehindert statt. Bei größeren oder verzweigten Ketten, wie Propyl und Isopropyl, nimmt die Leichtigkeit der Bildung von Kernsubstitutionsproducten ab und es bilden sich in dem Maße, als die Reaction des Kernes erschwert ist, die echten Äther. Dasselbe gilt von den einfachen sauerstoffhaltigen Gruppen, welche durchwegs an den Sauerstoff treten.

Die Art der entstehenden Producte erklären also beide Theorien gleich gut, während die eigentliche Ursache der tautomeren Reactionsformen des Phloroglucins nach wie vor in der leichten Verschiebbarkeit der Wasserstoffatome und der subsequenten Verschiedenheit der reagierenden Phloroglucinreste zu suchen wäre.

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Herzig, auf dessen Anregung ich die vorliegende Arbeit unternommen habe, meinen wärmsten Dank für die thatkräftige Unterstützung auszusprechen, die er mir bei diesen Versuchen angedeihen ließ.

¹ Bischoff, B., XXXII, 1945.

Über einige Derivate des Brenzcatechins

von

Oscar Wisinger.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1900.)

Angesichts des Umstandes, dass die physiologische Wirkung mancher Arzneimittel durch den Eintritt einer Methoxyl- oder Äthoxylgruppe oder eine Alkylgruppe allein in mannigfacher Weise variiert wird, schien es von großem Interesse, derartige Substitutionsproducte des Phenacetins zu studieren und einen Weg zur Darstellung derselben zu finden. Über die zu diesem Ende führenden Versuche sei im nachstehenden berichtet, obwohl die physiologische Untersuchung am Thiere kein befriedigendes Resultat lieferte.

Als Ausgangsmaterial gelangte das käufliche Guajacol und Guäthol zur Verwendung, und wurde zunächst aus dem ersteren der Methyläthyläther des Brenzcatechins gewonnen. Derselbe ist nach Tiemann und Koppe¹ folgendermaßen dargestellt worden:

1 Molecül Guajacol wurde in äthylalkoholischer Lösung mit 1 Molecül Kalihydrat versetzt und durch 6 Stunden mit etwas mehr als 1 Molecül Jodäthyl am Rückflusse digeriert. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser bis zur Lösung des gebildeten Jodkalis verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und schließlich eventuell unverändert gebliebenes Guajacol durch alkoholisches Kali entfernt. Das beim Abdunsten des Äthers zurückbleibende Öl wird im Vacuum getrocknet und destilliert. Übereinstimmend mit den Angaben

¹ B., XIX, 2017.

von Tiemann und Koppe wurde es als farblose, stark lichtbrechende, aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 213° erhalten. Aus 50 g Guajacol wurden 59 g Methyläthyläther erhalten, d. i. 96% der theoretischen Ausbeute.

Das Diäthylbrenzcatechin ist bisher nur von Kölle¹ durch Destillation von Diäthylprotocatechusäure mit Kalk und von Herzig und Zeisel² durch Alkylierung von Brenzcatechin dargestellt worden. Letztere Autoren haben den Äther sehr schön krystallisiert (Schmelzpunkt 43 bis 45°) erhalten, während Kölle ihn als flüssig beschreibt.

In unserem Falle wurde der Diäthyläther aus dem neuesten technisch gewonnenen Äthyläther des Brenzcatechins, dem Guäthol, dargestellt. Die Alkylierung wurde genau nach der beim Methyläthyläther angewendeten Methode durchgeführt, und zeigte der Äther ebenfalls schöne Krystallisation und den von Herzig und Zeisel gefundenen Schmelzpunkt. Aus 50 g Guäthol wurden 57 g Diäthyläther gewonnen, d. i. 95% der theoretischen Ausbeute.

Mononitrobrenzcatechindiäthyläther.

Zur Darstellung des Mononitroproductes des Diäthyläthers wurde die Nitrierung in Eisessigverdünnung als passendster Weg gewählt. Und zwar wurden 50 g des sorgfältig getrockneten Äthers mit der vier- bis fünffachen Menge Eisessig versetzt und die zur Einführung einer Nitrogruppe ausreichende Menge 75-procentiger Salpetersäure, mit der drei- bis vierfachen Menge Eisessig verdünnt, unter Umschütteln zugesetzt. Der Eintritt der Reaction ist an der heftigen Erwärmung und dem Auftreten einer tief dunkelrothen Färbung kenntlich. Man beobachtet nun an möglichst rasch in Wasser gegossenen Proben der Mischung, ob eine ölige oder krystallinische Fällung entsteht. Im ersteren Falle ist noch einige Secunden unter Umschütteln zuzuwarten, im letzteren Falle sofort der ganze Inhalt des Kolbens unter Umrühren in ein mit 4 bis 5 l Wasser gefülltes Becherglas zu gießen. Bei zu langem Warten läuft

¹ A., 159, 246.

² Monatshefte für Chemie, X, 152.

man Gefahr, dass das Product verharzt; bei zu frühem Eingießen hingegen, dass eine ölige Ausscheidung erfolgt. Hat sich der krystallinische Niederschlag zu großen Flocken zusammengeballt und die Flüssigkeit geklärt, so saugt man ab und krystallisiert das Rohproduct aus 95-procentigem Alkohol um. Der Nitrokörper scheidet sich in schönen hellgelben Nadeln ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren den constanten Schmelzpunkt 73 bis 75° besaßen.

I. 0·2073 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4348 g Kohlensäure und 0·1147 g Wasser.

II. 0·2002 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4168 g Kohlensäure und 0·1122 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot (OC_2H_5)_2$
C	57·2	56·78	56·87
H	6·15	6·22	6·16

50 g Diäthyläther gaben 59 g Nitrokörper, d. i. 92% der theoretischen Ausbeute.

Während diese Arbeit im Gange war, wurden die Versuche von Cousin¹ über nitrierte Guajacole publiciert, wobei ein Mononitroguajacol von unbekannter Stellung dargestellt wurde.

α - und β -Mononitrobrenzcatechinmethylläthyläther.

Die Nitrierung des Methylläthyläthers wurde auf genau gleiche Weise ausgeführt, und die Reaction zeigte denselben Verlauf. Nur beobachtete man in diesem Falle das Auftreten zweier stellungsisomerer Nitrokörper, die durch den Schmelzpunkt unterschieden waren und durch fractionierte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden konnten. Die β -Verbindung krystallisierte bei Anwendung von viel Alkohol zuerst aus und zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren den constanten Schmelzpunkt 100 bis 102°. Lange, hellgelbe, durchsichtige Nadeln.

¹ Chem. Centralblatt, 1899, I. 878.

- I. 0·2115 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4238 g Kohlensäure und 0·1030 g Wasser.
 II. 0·3154 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben bei 20·0° und 752·5 mm Druck 20·1 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot OCH_3 \cdot OC_2H_5$
C	54·65	—	54·80
H	5·41	—	5·58
N	—	7·21	7·10

Dieser in Alkohol schwer lösliche Körper entsteht nur in sehr geringer Menge, etwa 10%. Die Hauptmenge (α -Verbindung) des gebildeten Nitrokörpers ist in Alkohol leichter löslich und zeigt den constanten Schmelzpunkt 65 bis 67°. Kleine hellgelbe Nadeln.

- I. 0·2023 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergaben 0·4054 g Kohlensäure und 0·1056 g Wasser.
 II. 0·3837 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergaben bei 18° und 750·7 mm Druck 25 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot OCH_3 \cdot OC_2H_5$
C	54·65	—	54·80
H	5·80	—	5·58
N	—	7·43	7·10

Aus 50 g Äther wurden 5 g des höher schmelzenden und 48 g des niedriger schmelzenden Nitrokörpers gewonnen, d. i. 81% der theoretischen Ausbeute.

Reduction der Nitroderivate.

Je 30 g der erwähnten Nitrokörper wurden mit ungefähr 50 g concentrirter Salzsäure aufgeschlemmt und allmählich 60 g Zinn zugesetzt unter fortwährendem Umschütteln und Kühlen. Nach Verlauf von zwei bis drei Stunden ist der anfänglich gelbe Nitrokörper vollständig in eine homogene

weiße Masse übergegangen. Das Ende der Reduction ist daran kenntlich, dass eine herausgenommene Probe vollständig in Wasser löslich ist, und somit keinen unveränderten Nitrokörper mehr enthält. Die ganze Masse wird nunmehr in der nöthigen Menge Wasser gelöst, die Flüssigkeit vom überschüssigen Zinn abfiltriert und zur Entfernung der Salzsäure im Vacuum eingedampft. Das zurückbleibende Zinndoppelsalz wird in viel Wasser gelöst und das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, der Niederschlag abfiltriert und sorgfältig gewaschen, die Flüssigkeit neuerdings im Vacuum bis zur Trockene eingedampft. Das zurückbleibende salzsaure Amidoprodukt ist anfänglich weiß, verfärbt sich aber bald bei Luftzutritt. Dergleichen nimmt die anfänglich farblose wässrige Lösung bald eine dunkelviolette Farbe an. Aus 30 g Nitrokörper wurden bis zu 25 g Chlorhydrat erhalten, d. i. 80% der theoretischen Ausbeute.

Acetylierung der Amidoverbindungen.

Behufs Überführung der Amidokörper in die Acetylderivate wurde das frisch bereitete Chlorhydrat in einem Überschusse von Essigsäureanhydrid unter Erwärmen gelöst, das Anhydrid sodann im Vacuum abdestilliert, bis absolut nichts mehr übergieng, der syrupartige Rückstand keinen Geruch nach Anhydrid mehr zeigte und beim Auskühlen erstarrte. Derselbe wurde nun in Benzol unter Erwärmen gelöst, mit wenig Ligroin versetzt und der Krystallisation überlassen. Auf diesem Wege wurden reine Diacetylproducte erhalten, während bei früheren Versuchen, wo Wasser als Lösungsmittel des Rohproductes verwendet wurde, durch die außerordentlich leicht eintretende Verseifung der Diacetylkörper stets Gemische von Mono- und Diacetylverbindungen entstanden, was zunächst durch sehr unregelmäßige Schmelzpunkte zum Ausdrucke kam. Dank dieser Beobachtung war jedoch gleichzeitig ein Weg gewiesen, um von den leicht darstellbaren Diacetylkörpern zu den verhältnismäßig schwer zugänglichen Monoacetylderivaten durch partielle Rückverseifung zu gelangen. Dies wurde auch tatsächlich durch anhaltendes Kochen der Diacetylproducte des Methyläthyläthers mit Wasser erreicht; beim Diäthylderivate

gelang es hingegen nur bei Gegenwart von wenig Calciumcarbonat.

Diacetyl- α -Amidobrenzcatechinmethylläthyläther.

Aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert, zeigt diese Verbindung den constanten Schmelzpunkt 117 bis 119°. Die Analysen lieferten folgende Werte:

- I. 0.2503 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0.5730 g Kohlensäure und 0.1441 g Wasser.
- II. 0.2009 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0.4583 g Kohlensäure und 0.1184 g Wasser.
- III. 0.2909 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben bei 15° und 740 mm Druck 13.7 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot OC_2H_5 \cdot N(CH_3 \cdot CO)_2$
C.....	62.43	62.43	—	62.15
H	6.39	6.55	—	6.76
N	—	—	5.46	5.58

- I. 0.2132 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 16.6 cm³ $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge.
- II. 0.2561 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 20.6 cm³ $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot OC_2H_5 \cdot N(CH_3 \cdot CO)_2$
CH ₃ CO	33.48	34.59	34.26

Dieses Diacetylproduct wurde in viel kochendem Wasser gelöst und am Rückflusskühler 24 Stunden gekocht, sodann eingengt und der Krystallisation überlassen. Kleine weiße Blättchen vom Schmelzpunkte 133 bis 135°.

Die Acetylbestimmung lieferte 24.4% CH₃CO gegen 20.57 für das Monoacetylderivat.

Hiedurch war erwiesen, dass dem Producte noch Diacetylkörper beigemengt war. Nach weiterem Kochen und wieder-

holtem Umkrystallisieren aus Wasser wurden schöne, weiße Blättchen vom Schmelzpunkte 136 bis 138° erhalten.

- I. 0·1803 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel $8\cdot9\text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge.
 II. 0·1779 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel $8\cdot7\text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
I	II	$\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{OCH}_3\cdot\text{OC}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CO}$
$\text{CH}_3\text{CO} \dots\dots$	21·23 21·03	20·57

Bei neuerlicher Darstellung wurde eine Spur Calciumcarbonat zugesetzt und auch sechs Stunden gekocht, worauf sich dreimaliges Umkrystallisieren aus Wasser als ausreichend erwies, um den obigen Schmelzpunkt 136 bis 138° zu erreichen.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgendes Resultat:

- I. 0·1908 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergaben 0·4410 g Kohlensäure und 0·1219 g Wasser.
 II. 0·4555 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergaben bei 20·0° und 747·4 mm Druck $26\cdot8\text{ cm}^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{OCH}_3\cdot\text{OC}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CO}$
C	63·03	—	63·16
H	7·10	—	7·22
N	—	6·61	6·70

Diacetyl- β -Amidobrenzcatechinmethyläthyläther.

Der isomere, bei 100 bis 102° schmelzende Nitrokörper ist ebenfalls in das Amidoprodukt und dieses sodann auf die gleiche Weise in das Diacetylproduct übergeführt worden. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol wurden kleine weiße Krystalle vom Schmelzpunkte 135 bis 137° erhalten.

- I. 0·2170 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4934 g Kohlensäure und 0·1357 g Wasser.

II. 0·2315 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 18·4 cm³ $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot OC_2H_5 \cdot N(CH_3CO)_2$
C	62·01	—	62·15
H	6·95	—	6·76
CH ₃ CO	—	34·17	34·26

Durch sechsstündiges Kochen mit Wasser unter Zusatz von Calciumcarbonat und nach dreimaligem Umkrystallisieren wurde das Monoacetylproduct in prachtvollen silberglänzenden Blättchen erhalten, und zeigte dasselbe den constanten Schmelzpunkt 142 bis 143°.

Diacetylamidobrenzcatechindiäthyläther.

In der bereits erwähnten Weise dargestellt, krystallisiert dieser Körper in großen durchsichtigen Blättchen von glimmerartigem Glanze und dem constanten scharfen Schmelzpunkte 120 und 121°.

Die Analysen lieferten folgende Werthe:

- I. 0·2245 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·5209 g Kohlensäure und 0·1347 g Wasser.
- II. 0·2056 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4768 g Kohlensäure und 0·1343 g Wasser.
- III. 0·2324 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben bei 14° und 746 mm Druck 11 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_6H_3(OC_2H_5)_2N(CH_3 \cdot CO)_2$
C	63·28	63·24	—	63·39
H	6·66	7·21	—	7·16
N	—	—	5·55	5·28

- I. 0·1937 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 14·3 cm³ $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge.

- II. 0.2012 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel $15.2 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ n.}$ Kalilauge.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
I	II	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_3\text{CO})_2$
$\text{CH}_3\text{CO} \dots$	31.74 32.49	32.45

Das Monoacetylderivat erhält man in Form schöner, weißer, durchsichtiger Blättchen vom constanten Schmelzpunkte 125 bis 126° .

Die Analysen lieferten folgende Daten:

- I. 0.2553 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel $11.5 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ n.}$ Kalilauge.
 II. 0.2505 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten nach Zeisel 0.5172 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
I	II	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{CH}_3\text{CO}$
$\text{CH}_3\text{CO} \dots$	19.37 —	19.28
$\text{OC}_2\text{H}_5 \dots$	— 39.57	40.34

Stellungsnachweis.

Der Umstand, dass in beiden Fällen die Nitrierung, unter denselben Bedingungen eingeleitet, ganz gleichartig verläuft, gestattet den Schluss, dass die Nitrogruppe bei beiden Äthern an dieselbe Stelle tritt; und die Isomerie beim Methyläthyläther ist wohl nur durch die verschiedene Stellung der Nitrogruppe zum Methoxyl-, respective Äthoxylrest zu erklären. Es wäre daher als mögliche Stellung für den Eintritt der Nitrogruppe nur 3 und 6 oder 4 und 5 anzunehmen, d. h. sie tritt zu den vorhandenen Substituenten entweder in die Ortho- oder in die Metastellung. Die Constitution der ganzen Körperreihe ist demnach entweder eine vicinale oder eine asymmetrische, und

der Stellungsnachweis ist geliefert, wenn es durch Eliminierung der Nitrogruppe und Ersatz derselben durch die Hydroxylgruppe gelingt, zu dem vicinalen (Pyrogallol) oder asymmetrischen (Oxyhydrochinon) Typus des Trioxybenzols zu gelangen. Da vom Pyrogallol und Oxyhydrochinon die Triäthyläther, von ersterem auch der Diäthyläther bekannt sind, so konnte durch Überführung des Nitroproductes in einen dieser Äther bekannter Stellung die Constitution des Körpers selbst aufgeklärt werden. Aus diesem Grunde wurden die nachfolgenden Versuche nur mit dem Nitroderivate des Diäthyläthers ausgeführt.

Da das salzsaure Amidoprodukt sich zur Diazotierung als wenig geeignet erwies (schon infolge seiner geringen Haltbarkeit), so wurde dasselbe zunächst in das Sulfat übergeführt. Dabei musste vor allem darauf Bedacht genommen werden, die außerordentlich empfindliche freie Base möglichst vor Oxydation zu schützen; nach zahlreichen Versuchen hat sich der nachfolgende Weg als der sicherste und in Bezug auf Ausbeute beste erwiesen.

30 g frisch bereitetes Chlorhydrat wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung in der Schüttelflasche mit Äther überschichtet, hierauf die zur Freimachung der Base genau berechnete Menge verdünnter Kalilauge langsam unter Umschütteln zugesetzt. Die freie Base fällt in weißen Flocken aus der wässerigen Lösung aus, löst sich aber beim Durchschütteln sofort in Äther, der dann sorgfältig von der wässerigen Flüssigkeit getrennt wird. Zu der ätherischen Lösung der Base wird nun tropfenweise concentrirte Schwefelsäure unter Umschütteln so lange zugesetzt, bis keine Fällung mehr beobachtet wurde. Der schön weiße, voluminöse Niederschlag wird nun sofort von der ätherischen Lauge abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Aus 30 g Chlorhydrat wurden auf diese Art bis zu 28 g Sulfat gewonnen, d. i. 73% der theoretischen Ausbeute.

Die Zersetzung des auf gewöhnliche Weise dargestellten Diazokörpers bereitete nun mannigfache Schwierigkeiten. Die Versuche, die Zersetzung durch einfaches Aufkochen der Lösung mit Wasser, durch Zutropfenlassen zu siedendem Wasser und

Destillation mit Wasserdampf, schließlich selbst bei Gegenwart von frisch bereitetem Kupferpulver, herbeizuführen, ergaben sämtlich ein negatives Resultat. Endlich wurde ein Versuch gemacht, das neuestens in der Technik zur Darstellung von Guajacol aus Orthoanisidin verwendete Kalle'sche Patentverfahren,¹ wonach trockenes Glaubersalz und concentrirte (2:1) Schwefelsäure bei 135 bis 145° zugegen sind, auf den vorliegenden Fall anzuwenden.

9 g Sulfat wurden in 26 cm^3 Wasser gelöst, unter Zusatz von 9 g 50-procentiger Schwefelsäure, in Eis gekühlt und langsam mit einer Lösung von 2·2 g Natriumnitrit in 6 cm^3 Wasser diazotiert und 3 bis 4 Stunden in der Kälte stehen gelassen.

Dann wurde die Lösung durch einen Tropftrichter langsam in eine große Retorte eintropfen gelassen, in der ein Gemisch von 100 g entwässertem Glaubersalz und 135 g concentrirter Schwefelsäure mit 75 g Wasser sich befand. Diese Retorte wurde im Ölbad erwärmt, bis innen eine Temperatur von 135 bis 145° herrschte, und dann Wasserdampf durchgeleitet. So wird jeder einfallende Tropfen der Diazolösung sofort zersetzt und der gebildete Phenoläther von den Wasserdämpfen übergeführt. In die Vorlage war ein gelb gefärbtes Öl übergegangen, allerdings in sehr geringer Menge, das dann in Äther aufgenommen wurde, und nach dem Abdunsten desselben langsam zu schönen, kleinen, weißen Nadeln erstarrte. Zur Reinigung wurde dasselbe im Vacuum destilliert (200 bis 220° bei 15 mm Druck) und zeigten die Krystalle nach dem Umkrystallisieren sowohl aus Benzol, als auch aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 65 bis 67°.

Die Analysen lieferten folgende Werte:

- I. 0·1461 g im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknete Substanz ergaben 0·3538 g Kohlensäure und 0·1062 g Wasser.
- II. 0·1586 g im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknete Substanz ergaben nach Zeisel 0·4071 g Jodsilber.

¹ Kalle & Co., Biebrich am Rhein. Friedländer, Theerfarbenfabrication, S. 124.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_3(OC_2H_5)_2OH$
C	66.04	—	65.93
H	8.07	—	7.69
OC_2H_5	—	49.31	49.45

Dadurch war der Körper als Trioxybenzoldiäthyläther ausreichend identifiziert und konnte derselbe sonach nur Diäthylpyrogallol- oder Diäthyloxyhydrochinonäther sein. Der erstere ist aus den Arbeiten von Benedict¹ und Hofmann² bekannt, und hat Hofmann für denselben durch die Cedriretreaction nachgewiesen, dass er die Äthoxylgruppen in vicinaler Stellung enthält. Dieser Äther wäre also nach Hofmann an dem Schmelzpunkte (79°) und an der auch mit geringen Mengen ausführbaren Coerulignonreaction leicht kenntlich. Es wurde versucht, diese letztere genau nach den Angaben von Hofmann auszuführen, jedoch mit negativem Resultate. So wäre aus dem Ausbleiben der Kriterien des Pyrogalloldiäthers (Schmelzpunkt und Cedriretreaction) mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass man es in diesem Falle mit dem bisher noch nicht dargestellten Oxyhydrochinondiäther zu thun habe. Da sowohl der Pyrogalloltriäther (Hofmann), als auch der Oxyhydrochinontriäther (Will, Pukall;³ Will, Albrecht⁴) bekannt und durch den Schmelzpunkt unterschieden sind, wurde versucht, aus dem vorliegenden Diäther den Triäther zu gewinnen.

Die zur Verfügung gestandene Substanzmenge (ungefähr 1 g) wurde in Alkohol gelöst, mit einem Überschusse von alkoholischem Kali versetzt und durch sechs Stunden am Rückflusse mit einem Überschusse von Jodäthyl digeriert. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung bis

¹ B., IX, 125.² B., XI, 798.³ B., XX, 1133.⁴ B., XVII, 2108.

zur Entfernung von allem kalilöslichen Diäther mit Kali geschüttelt und der Äther abgedunstet. Das zurückgebliebene Öl erstarrte, und die Krystallmasse zeigte den Schmelzpunkt 32 bis 33°. Da nun der Oxyhydrochinontriäther den Schmelzpunkt 34° besitzt (Will), so wäre wohl die Identität festgestellt, wenn nicht das geringe Intervall gegenüber dem Schmelzpunkte des Pyrogalloltriäthers (39°, Hofmann) einen Zweifel als berechtigt erscheinen ließe.

Um dieses Bedenken zu entkräften, wurde versucht, von dem vorliegenden Triäther zu dem Bromproducte zu gelangen, welches neuestens im hiesigen Laboratorium von Herrn Brezina¹ dargestellt wurde. Dasselbe wurde durch Bromieren des Oxyhydrochinontriäthers in ätherischer Lösung gewonnen und besaß den Schmelzpunkt 50 bis 52° und die Zusammensetzung eines Monobromderivates.

Zu diesem Behufe wurde genau nach den Angaben Brezinas die vorhandene Menge Triäther in Äther gelöst und tropfenweise die für Einführung von einem Bromatom ausreichende Menge Brom zugesetzt, ein eventueller Überschuss durch Schütteln mit schwefliger Säure entfernt, der Äther mit Wasser gewaschen und verdunstet. Das zurückgebliebene Öl erstarrte zu einer Krystallmasse, die sich aus Alkohol gut umkrystallisieren ließ und thatsächlich den von Brezina gefundenen Schmelzpunkt von 51 bis 52° besaß.

0.1877 g im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten nach Zeisel 0.4559 g Jodsilber.

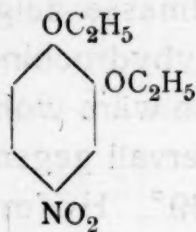
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2.Br.(OC_2H_5)_3$
$OC_2H_5 \dots$	46.66	46.71

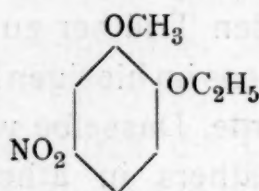
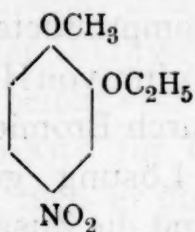
Hiedurch ist bewiesen, dass die ganze Körperreihe nach dem asymmetrischen Typus constituirt ist, und dass die Nitrogruppe zu den vorhandenen Substituenten in die Metastellung

¹ Diese Beobachtung soll nächstens in einer größeren Arbeit publicirt werden.

getreten ist. Es ergibt sich demnach für den Nitrokörper des Diäthyläthers folgendes Schema:



und für die beiden isomeren Nitrokörper des Methyläthyläthers:



Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, Herrn Prof. Herzig für all seine Mühe, Freundlichkeit und Umsicht herzlichst zu danken, mit der er diese Arbeit geleitet hat.

Über den Stellungsnachweis im Monomethyl- äther des Dimethylphloroglucins

von

Carl Bosse.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

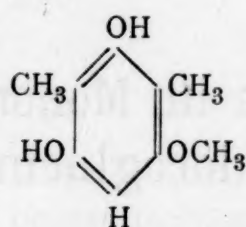
(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1900.)

Mit Rücksicht auf einige bei der Ätherification der Homologen des Phloroglucins beobachtete Thatsachen war die Bestimmung der Stellung der Methylgruppen in den Äthern des Mono- und Dimethylphloroglucins von ganz besonderem theoretischen Interesse. Den Monomethyläther des Methylphloroglucins betreffend, hat bereits Konya¹ Wahrscheinlichkeitsbeweise für seine Constitution als 2-Methyl-5-Methoxy-1,3-Phendiol erbracht. Vorliegende Arbeit wurde in der Absicht ausgeführt, die Stellung der Methoxylgruppe in dem von Weidel und Wenzel² hergestellten Dimethylphloroglucinmonomethyläther festzustellen. Zu diesem Behufe wurde der erwähnte Äther mit Amylnitrit in das Isonitrosoderivat übergeführt und dieses durch Reduction mit Zinnchlorür in einen Amidokörper umgewandelt, der bei der Oxydation mit Eisenchlorid ein Chinon gab. Dieses so erhaltene Chinon konnte als Grundlage für die Bestimmung der Constitution des Ausgangsproductes verwendet werden. Da nämlich infolge des symmetrischen Baues des Dimethylphloroglucins die Methoxylgruppe entweder in asymmetrischer (I.) oder in vicinaler (II.) Stellung zu den beiden Methylgruppen sich befinden könnte,

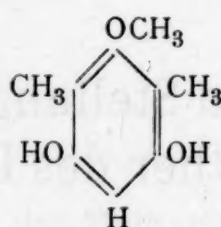
¹ Monatshefte für Chemie, XXI, 422.

² Monatshefte für Chemie, XIX, 236.

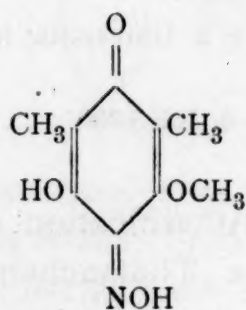
wäre der Ort des Eintrittes der Isonitrosogruppe im ersten Falle in *p*-Stellung zu einem Hydroxyl (III.), im zweiten zum Methoxyl (IV.):



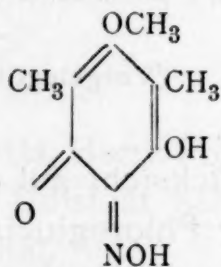
I.



II.



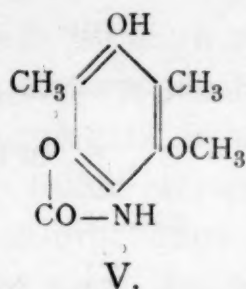
III.



IV.

Durch die ohne Entmethoxylierung erfolgte Bildung eines Chinons (3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon) wurde die Annahme, das Methoxyl befände sich zwischen den beiden Methylgruppen, folglich in *p*-Stellung zum Kernwasserstoffe, hinfällig, es muss also in *o*-Stellung zu einem Methyl, in *p*- zum anderen sich befinden und der Äther ist, der Formel I entsprechend, als 2, 6-Dimethyl-3-Methoxy-1, 5-Dioxybenzol zu betrachten. Der Monomethyläther des Dimethylphloroglucins ist also der erste unter den Äthern der Phloroglucin-Homologen, dessen Constitution nun einwandfrei festgestellt erscheint, da die Beweisführung von Konya trotz ihrer Wahrscheinlichkeit an Stringenz doch manches zu wünschen übrig lässt.

Weiterhin wurde zur näheren Charakterisierung des erwähnten Amidoproductes (3-Methoxy-1, 5-Dioxy-4-Amido-Xylolchlorhydrat) dieses in ein Tetraacetylderivat und, da es nicht nur ein *p*-, sondern auch ein *o*-Amidophenol ist, durch Erhitzen mit Harnstoff in das für ein *o*-Amidophenol charakteristische Carbonylderivat (V) übergeführt:



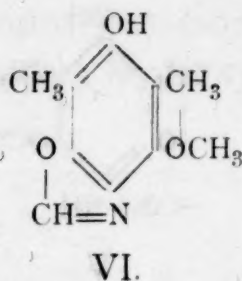
Ferner wurde das Chinon durch Zinnchlorür zum zugehörigen Hydrochinon (1,4,5-Trioxo-3-Methoxyxylol) reduziert, welches auch in ein Triacetylderivat übergeführt werden konnte.

Zur Beantwortung der weiteren Frage, ob das bei der Nitrosierung des Äthers entstehende Product ein Nitroso- oder ein Isonitrosoderivat ist, wurde dasselbe in das Natrium-, respective Silbersalz umgewandelt und diese, ersteres in alkoholischer Lösung, letzteres trocken, mit Jodmethyl in der Wärme behandelt. Der in beiden Fällen entstehende Methyläther gab nun, mit Zinnchlorür reduziert, das bereits aus dem Nitrosokörper dargestellte 3-Methoxy-1, 5-Dioxy-4-Amido-Xylolchlorhydrat.

Die so erhaltene Verbindung wurde, da sie keinen Schmelzpunkt besaß, behufs besserer Identifizierung durch Oxydation mit Eisenchlorid in das bereits erwähnte 3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon übergeführt. Dieses Ergebnis zeigt, dass die bei der Methylierung eingeführte Methylgruppe bei der Reduction eliminiert wurde, und es folgt daher consequenterweise, dass dieselbe durch Vermittelung des O an N gebunden war. Der bei der Nitrosierung erhaltene Körper ist also ein Oxim oder zeigt zumindest bei der Esterificierung die Reactionen eines solchen.

Interessant ist noch die beobachtete Bildung eines Methenylderivates, das bei der Behandlung des Natrium-, nicht aber des Silbersalzes mit Jodmethyl in kleinen Mengen neben dem Oximäther entstand. Eine analoge Äthenylverbindung wurde bereits früher beschrieben und es sei bezüglich der Bildung derselben auf die Literatur¹ verwiesen. Mit Rücksicht auf diese Beobachtung kann man für diese Verbindung die Configuration (VI.) in Anspruch nehmen:

¹ Monatshefte für Chemie, XVIII, 347.



Ich schreite nunmehr zur Beschreibung der bereits in ihren Resultaten skizzierten Versuche.

3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon-4-Oxim.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde der Monomethyläther des Dimethylphloroglucins verwendet, der genau nach den Angaben von Weidel und Wenzel¹ hergestellt worden war und nach mehrmaliger Vacuumdestillation den Schmelzpunkt 99° (uncorr.) und bei 20 *mm* Druck den Siedepunkt 192° (uncorr.) zeigte. Die Nitrosierung dieses Äthers wurde auf verschiedene Weise versucht, doch ergab nur eine Methode brauchbare Resultate.

1 g. Dimethylphloroglucinmonomethyläther wurde in 3 *cm*³ absolutem Alkohol gelöst, unter Eiskühlung mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von 0.33 g Ätzkali und hierauf mit 0.7 g Amylnitrit versetzt. Beim Zusetze des Amylnitrits trat sofort intensive Rothfärbung und Erwärmung ein, weshalb dasselbe nur tropfenweise hinzugefügt wurde. Nach einigen Minuten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei, da der vorhandene Alkohol nicht ausreichte, um das gebildete Kalisalz des Oxims zu lösen. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Alkohol im Vacuum über Schwefelsäure abgedunstet, das rothgefärbte Kalisalz in Wasser gelöst und mit kalter, verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich das Oxim in feinen, orange gefärbten Krystallen ausschied. Abgesaugt und aus siedendem Wasser umkrystallisiert, wurde es in röthlichen, verfilzten Nadelbüscheln erhalten. Zuweilen schied es sich auch in röthlichgelben, glänzenden Schüppchen ab. Erfolgte die Zersetzung des Kalisalzes mit Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, so

¹ Monatshefte für Chemie, XIX, 236 ff.

wurde das Oxim nicht gelb, sondern roth in körnigen Massen erhalten, die auch beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser wieder rothe, körnige Aggregate ergaben. Über ähnliche Erscheinungen hat schon früher Henrich¹ berichtet. Dieses Verfahren ergab circa 60procentige Ausbeuten. Durch die folgende Modification, die noch den Vortheil der Zeitersparnis bot, ließ sich die Ausbeute auf 90% steigern. Nach dem Nitrosieren und mehrstündigem Stehen wurde das Kalisalz abgesaugt, mit Äther gewaschen, die Mutterlauge mit Äther gefällt, das aus den Laugen gewonnene Salz mit dem zuerst abgesaugten vereint, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt, wobei das Oxim bereits ziemlich rein erhalten wurde (Schmelzpunkt 163° uncorr.). Die Verbesserung der Ausbeute erklärt sich daraus, dass hier der Alkohol, der bei dem ursprünglichen Verfahren auch nach dem Abdunsten im Vacuum immer noch in kleinen Mengen vorhanden war und das Oxim theilweise in Lösung hielt, durch den Äther, in dem das Kalisalz fast ganz unlöslich ist, gewaschen wurde. Das Oxim ist in Äther, Alkohol und heißem Benzol leicht löslich, löst sich dagegen in kaltem Wasser fast gar nicht, in siedendem nur schwer.

Es schmilzt constant bei 166·5° (uncorr.) unter Entwicklung rothbrauner Dämpfe und kann auf dem Platinblech erhitzt werden, ohne zu verpuffen. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben bei der Analyse Zahlen, die mit den für $C_6(CH_3)_2(OCH_3)(OH)(O)(NOH)$ berechneten in Übereinstimmung stehen:

- I. 0·2190 g Substanz gaben 0·4380 g Kohlensäure und 0·1115 g Wasser.
- II. 0·2860 g Substanz gaben 17·4 cm³ Stickstoff bei 14° C. und 754·4 mm Druck.
- III. 0·2400 g Substanz gaben 0·2840 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_{11}O_4N$
	I	II	III	
C	54·55	—	—	54·82
H	5·64	—	—	5·58
N	—	7·24	—	7·11·
OCH ₃	—	—	15·62	15·73

¹ Monatshefte für Chemie, XVIII, 143 ff.

Beim Behandeln des Dimethylphloroglucinmonomethyläthers mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung wurde das Chinonoxim ebenfalls erhalten, jedoch nur in sehr schlechter Ausbeute. Bei der Einwirkung von in concentrirter Salpetersäure gelöster salpetriger Säure bildete sich das Oxim nicht, sondern es entstand eine infolge Materialmangels nicht untersuchte Verbindung.

3-Methoxy-1, 5-Dioxy-4-Amido-Xylolchlorhydrat.

Behufs Reduction des Oxims wurden 5 g desselben, in 50 cm^3 Alkohol gelöst, mit circa der $1\frac{1}{2}$ fachen berechneten Menge Zinnchlorür in salzsaurer Lösung versetzt. Beim Hinzufügen der ersten Antheile Zinnchlorürlösung färbte sich die röthliche Flüssigkeit unter Selbsterwärmung dunkler, dann wurde die Färbung immer lichter, bis lichtgelb. Die so erhaltene Lösung von Zinndoppelsalz wurde zur Entfernung der Salzsäure im Vacuum abgedampft, der Trockenrückstand in viel Wasser gelöst, das Zinn daraus mit Schwefelwasserstoff gefällt und filtriert. Die klare Lösung wurde im Kohlensäurestrom abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und nach Zugabe von Salzsäure im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk krystallisieren gelassen. Die ausgeschiedenen weißen, seidenglänzenden Krystallnadeln wurden abgesaugt, im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknet und zur Analyse verwendet, während die Laugen zur Weiterverarbeitung noch eindunsten gelassen wurden. Die Ausbeute betrug circa 75% der Theorie.

Die Analysen gaben Zahlen, die mit den für $\text{C}_6(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{OCH}_3)(\text{OH})_2\text{NH}_2\text{HCl}$ berechneten in Einklang stehen:

- I. 0.2155 g Substanz gaben 0.3875 g Kohlensäure und 0.1240 g Wasser.
- II. 0.2080 g Substanz gaben 0.1350 g Chlorsilber.
- III. 0.2170 g Substanz gaben 0.2280 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}$
	I	II	III	
C	49.04	—	—	49.20
H	6.40	—	—	6.38
Cl	—	16.07	—	16.17
OCH_3	—	—	13.87	14.12

Zur näheren Charakterisierung des Amidoproductes wurde sein Tetraacetylderivat durch Kochen des Chlorhydrates mit ungefähr der fünfzehnfachen Menge Essigsäureanhydrid dargestellt. Als sich im Verlaufe einer Viertelstunde noch nicht alles gelöst hatte, wurde sehr wenig entwässertes Natriumacetat hinzugefügt und noch eine halbe Stunde weiter gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, in dem sich mit der Zeit eine feste Krystallmasse ausschied. Die gelbweiß gefärbten Brocken gaben, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße, mattglänzende Blättchen vom constanten Schmelzpunkte 137° (uncorr.). Die Ausbeute betrug etwa 60%. Eine nach der von Wenzel¹ angegebenen Methode ausgeführte Acetylbestimmung gab ein Resultat, das auf ein Tetraacetylderivat von der Formel $C_6(CH_3)_2(OCH_3)(OCH_3CO)_2N(CH_3CO)_2$ stimmte:

0.2555 g Substanz gaben Essigsäure, welche $29.05 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ n.}$ Kalilauge neutralisierte, entsprechend 0.1250 g Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{21}O_7N$
$CH_3CO \dots$	48.89	49.00

Durch Oxydation wurde aus dem Amidokörper das

3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon

gewonnen. Zu diesem Zwecke wurden 3 g Amidochlorhydrat in möglichst wenig Wasser in der Wärme gelöst und zu der auf 80° erwärmten Lösung 45 cm^3 einer Lösung von 10 g frisch sublimiertem Eisenchlorid in 100 cm^3 Wasser zufließen gelassen. An der Eintrittsstelle der Tropfen trat eine dunkelviolette Färbung auf, die sich dann der ganzen Flüssigkeit mittheilte; darauf erfolgte plötzlich eine starke Abscheidung röthlicher Krystallnadeln, die sich ständig vermehrten, bis die Flüssigkeit sich schließlich aufhellte und ein einfallender Tropfen Eisenchloridlösung keine Farbreaction mehr verursachte, worauf der Zusatz

¹ Monatshefte für Chemie, XVIII, 658.

von Eisenchlorid eingestellt wurde. Die Menge des verbrauchten Eisenchlorids ist der theoretisch erforderlichen fast gleich. Einige Zeit nach dem Erkalten wurden die Krystalle abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde das Oxydationsproduct in Alkohol gelöst und mit Wasser daraus gefällt. In Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Essigäther leicht lösliche, orangefarbene, faserige Nadeln vom Schmelzpunkte 116.5 (constant, uncorr.), die mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv blaue, mit Kalilauge eine intensiv violette Farbenreaction geben und im luftverdünnten Raume etwas flüchtig sind, wie beim Trocknen im Vacuum an der Färbung der vorgelegten Schwefelsäure zu erkennen war. Ausbeute circa 80%.

I. 0.2080 g Substanz gaben 0.4515 g Kohlensäure und 0.1020 g Wasser.

II. 0.1970 g Substanz gaben 0.2510 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\cdot \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$
	I.	II.	
C	59.20	—	59.34
H	5.45	—	5.49
OCH_3	—	16.82	17.03

Bei der Reduction lieferte das Chinon das

3-Methoxy-2, 6-Dimethyl-Phentriol.

Das Chinon wurde, in wenig Wasser vertheilt, mit der $1\frac{1}{2}$ fachen berechneten Menge Zinnchlorür in salzsaurer Lösung versetzt und erwärmt, wobei Lösung zu einer gelblichen Flüssigkeit eintrat. Diese wurde im Vacuum abdestilliert, um die Salzsäure zu entfernen, der in Wasser gelöste Rückstand durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und das Filtrat neuerdings im Vacuum unter Durchleiten von Kohlensäure eingeengt. Die concentrirte Lösung wird im Kohlensäurestrome erkalten gelassen und zum Abdunsten im Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Nach zwei Tagen war eine reichliche Abscheidung gut ausgebildeter, farbloser Krystalltafeln erfolgt, welche abgesaugt, zwischen Filtrierpapier

abgepresst und aus heißem Benzol umkrystallisiert wurden. Der constante Schmelzpunkt lag bei 125° (uncorr.), die Ausbeute betrug 50%.

I. 0.1845 g Substanz gaben 0.3965 g Kohlensäure und 0.1095 g Wasser.

II. 0.1750 g Substanz gaben 0.2210 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{12}O_4$
	I.	II.	
C	58.61	—	58.69
H	6.59	—	6.52
OCH ₃	—	16.67	16.85

Über eine Messung der Krystalle, die Herr Hofrath v. Lang vorzunehmen die Güte hatte, theilte derselbe Folgendes mit:

»Die Substanz krystallisiert im monoklinen Systeme mit dem Axenverhältnisse:

$$a : b : c = 0.6123 : 1 : 0.6230$$

$$ac = 125^{\circ} 22'.$$

Es wurden die Formen 010, 001, 110, 011, 021 und $\bar{1}11$ beobachtet. Durch das Vorherrschen der Flächen 010 sind die Krystalle plattenförmig, wobei sie in der Richtung der Z-Axe verlängert sind.

Zur besseren Charakterisierung wurde dieses Phentriol durch etwa einstündiges Kochen mit ungefähr der zwölffachen Menge Essigsäureanhydrid in das Triacetylproduct übergeführt.

Das nach dem Abdestillieren des Anhydrids im Vacuum zurückbleibende ölige Product erstarrte nach einigen Tagen krystallinisch. Es wurde in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit Wasser zur möglichsten Entfernung des noch vorhandenen Essigsäureanhydrids gewaschen. Beim Abdunsten der Lösung hinterblieben gut ausgebildete Krystalle von gelblicher Farbe, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle rein weiß erhalten wurden. Die Krystalle zeigten den constanten Schmelzpunkt 76° (uncorr.). Das Acetylproduct war in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin löslich.

- I. 0·2645 g Substanz gaben Essigsäure, die 25·2 cm³ 1/10n. Kalilauge neutralisierte, entsprechend 0·1084 g Acetyl.
 II. 0·1835 g Substanz gaben 0·1380 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{18}O_7$
	I.	II.	
CH ₃ CO . . .	40·97	—	41·61
OCH ₃	—	9·92	10·00

Da das oben beschriebene 3-Methoxy-1,5-Dioxy-4-Amidoxylyl nicht nur ein *p*-, sondern auch gleichzeitig ein *o*-Amidophenol ist, konnte es durch Behandeln mit Harnstoff in das

1-Oxy-3-Methoxy-Carbonyl-4-Amido-Xylenol

übergeführt werden. 2 g des Amidochlorhydrates wurden, mit etwa dem Doppelten der berechneten Menge (circa 0·5 g) Harnstoff gemischt, im Glycerinbade erwärmt. Zwischen 70 und 80° begann die Masse mit röthlicher Färbung zu schmelzen, bei steigender Temperatur wurde sie unter Ammoniakentwicklung und Braunfärbung vollständig flüssig, um dann wieder zu erstarren. Da bei 180° keine Ammoniakentwicklung mehr zu constatieren war, wurde die Masse erkalten gelassen, zerkleinert, in mit Essigsäure versetztem Wasser aufgekocht, abgesaugt und in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung wurde die Substanz mit Wasser gefällt, wobei sie sich in licht-fleischrothen Schuppen abschied, die den constanten Schmelzpunkt 253° bis 254° (uncorr.) zeigten. Die Ausbeute betrug etwa 70%.

- I. 0·2020 g Substanz gaben 0·4240 g Kohlensäure und 0·0965 g Wasser.
 II. 0·3515 g Substanz gaben 19·75 cm³ trockenen Stickstoff bei 12° C. und 751·5 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4N$
	I.	II.	
C	57·25	—	57·41
H	5·31	—	5·26
N	—	6·66	6·70

Das Carbonylderivat wurde in wenig warmem Alkohol gelöst und in der Wärme mit einer wässrigen Eisenchloridlösung versetzt. Dabei trat Abscheidung kohligter Massen ein und es konnte bereits nach Verbrauch von circa 0.6 g Eisenchlorid für 0.75 g Substanz (es wurde also nur die Hälfte der ursprünglich berechneten Menge verbraucht) in einer Probe die Rhodaneisenreaction beobachtet werden. Das entstandene Product, aus der filtrierten Lösung mit Wasser ausgefällt, ist nach Färbung, Reactionen und Schmelzpunkt mit dem oben beschriebenen 3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon identisch.

Ätherificierung des Oxims.

Zur Darstellung des Oximäthers wurde sowohl das Natrium-, wie das Silbersalz des Oxims mit Jodmethyl behandelt, wobei die Reaction anscheinend nicht in beiden Fällen denselben Verlauf nahm, da aus dem Natriumsalz neben dem Oximäther eine Methenylverbindung entstand, die bei der Esterification des Silbersalzes nicht beobachtet werden konnte.

Im Zusammenhange damit lieferte das Silbersalz den Äther in viel besserer Ausbeute und auf mühelosere Art.

Das Natriumsalz wurde hergestellt, indem 6 cm^3 , also etwas weniger als die berechnete Menge, eines aus 6 g Natrium und 100 cm^3 absolutem Äthylalkohol bereiteten Natriumalkoholates zu 3 g in Alkohol gelöstem Oxim hinzugefügt wurden, worauf der Alkohol im Vacuum über Schwefelsäure eindunsten gelassen wurde. Dabei blieben prachtvoll rubinrothe, sammtartig verwachsene Drusen feiner Nadeln zurück, die zur Reinigung in wenig Alkohol gelöst und mit Äther daraus gefällt wurden.

Das so erhaltene Salz ist in Alkohol und Wasser leicht, in Äther fast gar nicht löslich. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Beim Erhitzen färbte sich das Natriumsalz dunkel, ohne zu schmelzen; auf dem Platinbleche erhitzt, verbrannte es augenblicklich mit gelber Flamme. In reinem Zustande war es gelbroth gefärbt. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0.2985 g Substanz gaben 0.0965 g Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_4NNa$
Na	10·45	10·50

Aus dem Natrium- wurde das Silbersalz dargestellt, indem vollkommen reines, in Wasser gelöstes Natriumsalz mit einem geringen Überschusse wässriger Silbernitratlösung versetzt wurde, wobei ein rothbrauner, nadelförmig krystallisierter Niederschlag ausfiel, der sich sehr schlecht absaugen ließ. Mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gab das Silbersalz, das beim Erhitzen nicht verpuffte und keine Lichtempfindlichkeit aufwies, bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2890 g Substanz gaben 0·1025 g Silber.

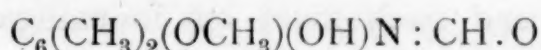
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_4NAg$
Ag	35·47	35·52

Bei der Ätherificierung des Natrium-, respective des Silbersalzes wurde auf folgende Art vorgegangen:

1. Das Natriumsalz wurde, in wenig Alkohol gelöst, mit ungefähr dem Fünffachen der theoretisch erforderlichen Menge Jodmethyl circa zwei Stunden lang am Rückflusskühler erwärmt und dann der Alkohol und das überschüssige Jodmethyl abdestilliert. Die Reaktionsmasse wurde mit Äther und Wasser aufgenommen, mit ein paar Tropfen schwefeliger Säure zur Entfernung des Jods geschüttelt, gewaschen, der Äther abdestilliert und der Rückstand in Alkohol gelöst. Beim Abdunsten des Alkohols im Vacuum über Schwefelsäure blieb das Product in dunkelrothen, mit amorphen Verunreinigungen sehr stark durchsetzten Krystalldrusen zurück. In Alkohol, Äther, Essigäther, Chloroform, Aceton und Eisessig sehr leicht, in Wasser und Benzol sehr wenig löslich, wurde die Substanz aus circa 20procentigem Alkohol nach Aufkochen mit Thierkohle krystallisieren gelassen. Beim Erkalten schieden sich lichtgelbe, verfilzte Nadeln ab, neben denen aber, da das

Rohproduct schon bei circa 80° schmolz, auch immer ein Theil ölig ausfiel. Um dies zu verhindern, wurde die Substanz in einem Überschusse von 20procentigem Alkohol gelöst und die erkaltete klare Lösung im Vacuum über Schwefelsäure abgedunstet, wobei sich die Verbindung vollkommen krystallisiert ausschied. Beim weiteren Reinigen der so erhaltenen, bei circa 125° schmelzenden Substanz durch Auflösen in warmem Methylalkohol, gelang es, zwei Körper zu isolieren. Die nach dem ersten Umkrystallisieren abgesaugte lichtgelbe Krystallmasse wurde durch mehrmaliges Waschen mit Methylalkohol zuerst citronengelb, dann weiß und zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, wobei kleine Täfelchen erhalten wurden, den Schmelzpunkt 189.5° (uncorr.), der sich als constant erwies. Dieser Körper ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Methenylderivat, der Formel



entsprechend, mit der das Ergebnis einer Methoxylbestimmung in Einklang steht. Eine Verbrennung konnte leider nicht ausgeführt werden, da das Product nur in sehr geringen Mengen rein zu erhalten war.

0.1625 g Substanz gaben 0.1970 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$
OCH_3	16.00	16.06

Aus den beim Absaugen dieses Methenylderivates erhaltenen Laugen, die den Rest des bei 125° schmelzenden Gemisches enthielten, schieden sich beim langsamen Abdunsten an der Luft lange, harte, rubinrothe, mit einander verwachsene Nadeln ab, die, aus Methylalkohol umkrystallisirt, schwach gelbe Farbe und den Schmelzpunkt 140° (constant, uncorr.) zeigten. Diese Verbindung kann als der Oximäther bezeichnet werden und ich werde auf dieselbe später noch zurückkommen. Aus den nunmehr zurückgebliebenen Laugen konnte keiner der beiden Körper mehr isoliert werden, da sie gemeinschaftlich

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_4NNa$
Na	10·45	10·50

Aus dem Natrium- wurde das Silbersalz dargestellt, indem vollkommen reines, in Wasser gelöstes Natriumsalz mit einem geringen Überschusse wässeriger Silbernitratlösung versetzt wurde, wobei ein rothbrauner, nadelförmig krystallisierter Niederschlag ausfiel, der sich sehr schlecht absaugen ließ. Mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gab das Silbersalz, das beim Erhitzen nicht verpuffte und keine Lichtempfindlichkeit aufwies, bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2890 g Substanz gaben 0·1025 g Silber.

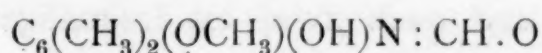
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_4NAg$
Ag	35·47	35·52

Bei der Ätherificierung des Natrium-, respective des Silbersalzes wurde auf folgende Art vorgegangen:

1. Das Natriumsalz wurde, in wenig Alkohol gelöst, mit ungefähr dem Fünffachen der theoretisch erforderlichen Menge Jodmethyl circa zwei Stunden lang am Rückflusskühler erwärmt und dann der Alkohol und das überschüssige Jodmethyl abdestilliert. Die Reactionsmasse wurde mit Äther und Wasser aufgenommen, mit ein paar Tropfen schwefeliger Säure zur Entfernung des Jods geschüttelt, gewaschen, der Äther abdestilliert und der Rückstand in Alkohol gelöst. Beim Abdunsten des Alkohols im Vacuum über Schwefelsäure blieb das Product in dunkelrothen, mit amorphen Verunreinigungen sehr stark durchsetzten Krystalldrusen zurück. In Alkohol, Äther, Essigäther, Chloroform, Aceton und Eisessig sehr leicht, in Wasser und Benzol sehr wenig löslich, wurde die Substanz aus circa 20procentigem Alkohol nach Aufkochen mit Thierkohle krystallisieren gelassen. Beim Erkalten schieden sich lichtgelbe, verfilzte Nadeln ab, neben denen aber, da das

Rohproduct schon bei circa 80° schmolz, auch immer ein Theil ölig ausfiel. Um dies zu verhindern, wurde die Substanz in einem Überschusse von 20procentigem Alkohol gelöst und die erkaltete klare Lösung im Vacuum über Schwefelsäure abgedunstet, wobei sich die Verbindung vollkommen krystallisiert ausschied. Beim weiteren Reinigen der so erhaltenen, bei circa 125° schmelzenden Substanz durch Auflösen in warmem Methylalkohol, gelang es, zwei Körper zu isolieren. Die nach dem ersten Umkrystallisieren abgesaugte lichtgelbe Krystallmasse wurde durch mehrmaliges Waschen mit Methylalkohol zuerst citronengelb, dann weiß und zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, wobei kleine Täfelchen erhalten wurden, den Schmelzpunkt 189.5° (uncorr.), der sich als constant erwies. Dieser Körper ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Methenylderivat, der Formel



entsprechend, mit der das Ergebnis einer Methoxylbestimmung in Einklang steht. Eine Verbrennung konnte leider nicht ausgeführt werden, da das Product nur in sehr geringen Mengen rein zu erhalten war.

0.1625 g Substanz gaben 0.1970 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$
OCH_3	16.00	16.06

Aus den beim Absaugen dieses Methenylderivates erhaltenen Laugen, die den Rest des bei 125° schmelzenden Gemisches enthielten, schieden sich beim langsamen Abdunsten an der Luft lange, harte, rubinrothe, mit einander verwachsene Nadeln ab, die, aus Methylalkohol umkrystallisirt, schwach gelbe Farbe und den Schmelzpunkt 140° (constant, uncorr.) zeigten. Diese Verbindung kann als der Oximäther bezeichnet werden und ich werde auf dieselbe später noch zurückkommen. Aus den nunmehr zurückgebliebenen Laugen konnte keiner der beiden Körper mehr isoliert werden, da sie gemeinschaftlich

auskrystallisierten und auch durch Waschen mit Methylalkohol sich nicht trennen ließen. Nur mechanisch konnten aus der vollständig eingetrockneten Lösung einzelne größere, plattenförmige, dunkelrothe Krystalle vom Schmelzpunkte 188° (uncorr.) von der übrigen, aus hellgelben, verfilzten Nadeln bestehenden Masse (dem Gemische beider Körper) getrennt werden.

2. Behufs Alkylierung des Silbersalzes wurde dieses in trockenem Zustande mit ungefähr der zehnfachen Menge Jodmethyl übergossen, wobei unter lebhafter Erwärmung die Reaction eintrat; sobald sich diese gemäßigt hatte, wurde noch etwa eine Stunde am Rückflusskühler erwärmt, dann das überschüssige Jodmethyl abdestilliert, der Rückstand in Wasser und Äther aufgenommen, vom Jodsilber abfiltriert, mit schwefeliger Säure gewaschen, der Äther abgedampft und der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Dabei zeigten sich keinerlei Complicationen und nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren wurde der Oximäther in strohgelben, feinen Nadeln vom constanten Schmelzpunkte 140° (uncorr.) rein erhalten.

Zur Controle der Identität dieses Äthers und des aus dem Natriumsalz erhaltenen wurde ein Gemisch beider hergestellt, dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit dem der beiden Componenten bei 140° lag. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0.1815 g Substanz gaben 0.3770 g Kohlensäure und 0.1015 g Wasser.

II. 0.1925 g Substanz gaben 0.4370 g Jodsilber nach Zeisel.

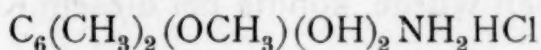
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{13}O_4N$
	I.	II.	
C	56.65	—	56.87
H	6.21	—	6.16
OCH_3	—	29.29	29.38

Behufs genauer Bestimmung der Constitution dieses Äthers und namentlich der Stellung der zweiten, neu eingeführten Alkylgruppe wurde die

Reduction des Oximäthers

unternommen. Der Oximäther wurde, in wenig Alkohol gelöst, mit ungefähr dem $1\frac{1}{2}$ -fachen der berechneten Menge Zinnchlorür in salzsaurer Lösung unter Erwärmen versetzt, wobei sich die rothe Lösung aufhellte und schließlich gelb blieb. Die Lösung wurde hierauf im Vacuum eingedampft, die Masse in Wasser gelöst, das Zinn daraus mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat im Vacuum im Kohlensäurestrom abdestilliert, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst. Die salzsaurer Lösung, im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk abgedunstet, schied weiße, seidenglänzende Nadeln ab, die abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen und im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Analyse ergab nachstehendes Resultat, das auf die Formel



stimmt:

0.1820 g Substanz gaben 0.1920 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}$
OCH_3	13.93	14.12

Dieses Chlorhydrat, welches schon nach dem Aussehen und namentlich auf Grund der Methoxylbestimmung als identisch mit dem aus dem Oxime direct gewonnenen betrachtet werden konnte, wurde zur weiteren Identificierung auf die dort beschriebene Weise mit Eisenchlorid oxydiert. Hierbei bildete sich ein Körper, der die gleiche Krystallform und Farbe wie das oben beschriebene Oxymethoxyxylochinon und den gleichen constanten Schmelzpunkt 116.5° (uncorr.) zeigte. Auch nach dem Verreiben mit dem früher erhaltenen Chinon änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Hiedurch ist für das durch Methylierung des Natrium-, respective Silbersalzes erhaltene Product die Constitution als Oximäther festgestellt und folglich für das durch Nitrosierung des Dimethylphloroglucinmonomethyläthers erhaltene die als Oxim wahrscheinlich gemacht.

Zum Schlusse sei noch über zwei Versuche berichtet, welche den Zweck hatten, das Oxim nach der von Henrich l. c. angegebenen Methode mittels Alkohol und Salzsäure weiter zu esterificieren. Sie lieferten zwar verschiedene, doch beide-male negative Resultate. Weitere Versuche anzustellen, erlaubte der Mangel an Material nicht. Beim ersten Versuche wurde, wahrscheinlich durch einen Überschuss an Salzsäure, statt eines zweifach methoxylierten ein vollständig methoxylfreies Product erhalten, das, aus Alkohol umkrystallisiert, dunkelrothe Blättchen vom constanten Schmelzpunkte 158° (uncorr.) (unter Auftreten brauner Dämpfe) bildete, also aller Wahrscheinlichkeit nach das von Brummayr¹ dargestellte 3, 5-Dioxy-*p*-Xylochinon-4-Oxim war, das ebenfalls bei 158° (uncorr.) unter Zersetzung schmilzt. Auch die violette Färbung mit concentrirter Salzsäure, die von Brummayr als Charakteristikon seines Oxims angegeben wurde, konnte bei diesem Körper beobachtet werden.

Bei einem genau nach der Vorschrift von Henrich ausgeführten Ätherificationsversuche wurde das Chinonoxim unverändert wiedergewonnen, wie aus der Methoxylbestimmung hervorgeht.

0.2400 g Substanz gaben 0.2840 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}O_4N$
OCH_3	15.62	15.73

Es sei hier noch Herrn Hofrath v. Lang für die Freundlichkeit gedankt, mit der er die oben citierte Krystallmessung ausführte. Außerdem sei es mir gestattet, Herrn Dr. J. Pollak für seine lebenswürdige Unterstützung bei meinen Versuchen meinen besten Dank auszudrücken.

¹ Monatshefte für Chemie, XXI, 1.

Aus den Berichten der Kommission für oceanographische Forschungen.

Sammlung der Berichte von Wissenschaftlern und Offizieren

der Kaiserlichen Marine, die an Bord der Kaiserlichen Yacht

„Albatros“ im Jahre 1874-75 ausgeführt wurden.

Herausgegeben von

Dr. G. W. Sievers, Oberstleutnant der Kaiserlichen Marine, Kommandant
der Kaiserlichen Yacht „Albatros“.

Verlag von G. W. Sievers, Leipzig.

Erster Band. 1875.

Die Kommission für oceanographische Forschungen, welche am 1. April 1874 durch Kaiserliche Verordnung in Berlin gegründet wurde, hat die Aufgabe erhalten, die Ergebnisse der von ihr beauftragten Expeditionen zu sammeln und zu veröffentlichen. Die erste Expedition, welche am 1. April 1874 von der Kaiserlichen Yacht „Albatros“ unter dem Kommando des Oberstleutnants G. W. Sievers ausgeführt wurde, hat die Aufgabe erhalten, die Ergebnisse der von ihr beauftragten Expeditionen zu sammeln und zu veröffentlichen. Die erste Expedition, welche am 1. April 1874 von der Kaiserlichen Yacht „Albatros“ unter dem Kommando des Oberstleutnants G. W. Sievers ausgeführt wurde, hat die Aufgabe erhalten, die Ergebnisse der von ihr beauftragten Expeditionen zu sammeln und zu veröffentlichen.

Die zweite Expedition, welche am 1. April 1875 von der Kaiserlichen Yacht „Albatros“ unter dem Kommando des Oberstleutnants G. W. Sievers ausgeführt wurde, hat die Aufgabe erhalten, die Ergebnisse der von ihr beauftragten Expeditionen zu sammeln und zu veröffentlichen. Die zweite Expedition, welche am 1. April 1875 von der Kaiserlichen Yacht „Albatros“ unter dem Kommando des Oberstleutnants G. W. Sievers ausgeführt wurde, hat die Aufgabe erhalten, die Ergebnisse der von ihr beauftragten Expeditionen zu sammeln und zu veröffentlichen.

Aus den Berichten der Commission für oceanographische Forschungen.

Chemische Untersuchung von Wasser- und Grundproben,
welche Regierungsrath Prof. J. Luksch gesammelt hat.

Ausgeführt von

Prof. Dr. **Konrad Natterer.**

VII. Reise S. M. Schiffes »Pola« in das Rothe Meer in den Jahren
1897—1898 (südliche Hälfte).

(Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Hofrathes A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1900.)

So verlockend es in mancher Beziehung für mich als Chemiker gewesen wäre, auf dem für Tiefseeforschungen ausgerüsteten Schiffe »Pola« auch die südliche Hälfte des Rothen Meeres zu besuchen, verzichtete ich doch darauf, hauptsächlich deshalb, weil selbst von einer im Schiffslaboratorium ausgeführten Untersuchung frisch geschöpfter Wasserproben und frisch emporgeholter Grundproben ein Auffinden sehr wesentlicher Abweichungen von den Verhältnissen der nördlichen Hälfte des Rothen Meeres kaum zu erwarten war.¹ Eine Einbeziehung der tieferen Lagen des Meeresgrundes in die Untersuchung und die Vornahme von Bohrungen auf

¹ Die sechs ausführlichen Abhandlungen über meine seit 1890 im östlichen Mittelmeere, Marmara-Meere und nördlichen Theile des Rothen Meeres vorgenommenen chemischen Untersuchungen bilden Theile der in den Denkschriften d. mathem.-naturw. Cl. Bd. 59—63 enthaltenen »Berichte der Commission zur Erforschung des östlichen Mittelmeeres« und der mit neun Arbeiten über die nördliche Hälfte des Rothen Meeres den Band 65 der Denkschriften füllenden »Berichte der Commission für oceanographische Forschungen«. (Beide »Berichte« selbständig im Buchhandel zu beziehende Collectivausgaben.)

einer Anzahl von Stellen der Festlandsküste und auf Inseln erschienen ausgeschlossen.

Untersuchung der Wasserproben.

Die 29 mir übersandten, in der Zeit von Ende September 1897 bis Mitte Jänner 1898 theils der Meeresoberfläche entnommenen, theils knapp über dem Grunde geschöpften, theils aus 100 *m* Tiefe (Zwischentiefe) emporgeholtten Wasserproben benützte ich zu zweierlei. Einerseits zur Bestimmung der specifischen Gewichte mittelst Pyknometers, um die erhaltenen Werthe Herrn Regierungsrath Professor J. Luksch zum Vergleiche mit seinen an Bord des Expeditionsschiffes »Pola« mittelst Aräometers und Doppelbild - Refractometers ausgeführten Bestimmungen zur Verfügung zu stellen. Andererseits zu Prüfungen auf etwa gelöste größere Mengen von organischen Stoffen, welchen ja doch unmittelbar oder durch ihre

Meine sechs Abhandlungen sind auch in den Monatsheften für Chemie, Bd. 13—16 (1892—1895) und Bd. 20 (1899) erschienen.

Nach den zwei ersten Expeditionen im östlichen Mittelmeere gab ich als eine Art Programm mit geschichtlicher Einleitung im Verlage von W. Braumüller, Wien und Leipzig 1892, die Broschüre »Zur Chemie des Meeres« heraus. Über meine Arbeiten auf den drei ersten Expeditionen im östlichen Mittelmeere berichtete ich kurz in der »Chemikerzeitung«, 17. Jahrgang, Nr. 92, Cöthen 1893, über die chemischen Ergebnisse aller vier Expeditionen im östlichen Mittelmeere, der Expedition im Marmara-Meere und der in der nördlichen Hälfte des Rothen Meeres ausführlicher in den »Mittheilungen aus dem Gebiete des Seewesens«, Pola 1898, Aprilheft.

Seitdem habe ich zusammenfassende Darstellungen noch erscheinen lassen: Nach einem auf dem Bristol-Meeting, September 1898, der »British Association« gehaltenen Vortrage den Aufsatz: »Oceanographical Results of the Austro-hungarian Deep-sea Expeditions« im Scottish Geographical Magazine, vol. XIV, Edinburgh 1898. Die Ausarbeitung der Übersetzung ins Englische verdankte ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. Hugh Robert Mill (London). In der »Geographischen Zeitschrift«, V. Jahrgang, 4. und 5. Heft, Leipzig 1899: die Abhandlung »Chemisch-geologische Tiefseeforschung, Expeditionen der Schiffe »Pola« und »Taurus« in das östliche Mittelmeer, Marmara-Meer und Rothe Meer«, dazu eine Karte mit den Reiserouten.

Der Bericht über den VII. Internationalen Geographencongress, Berlin 1899, wird nach einem daselbst am 2. October gehaltenen Vortrage eine gedrängte Zusammenstellung der Ergebnisse meiner Tiefseearbeiten enthalten.

Zersetzungs- und Oxydationsproducte die bedeutendste Rolle bei chemischen Vorgängen im Meere zukäme.

Fußend auf den im östlichen Mittelmeere gemachten Erfahrungen, welche in meiner dritten Abhandlung (1893) über dieses Meer dargelegt sind, kann man die Differenz zwischen dem Gewichte a des durch dreistündiges Erhitzen auf 175° getrockneten Abdampfungsrückstandes von 1000 g Meerwasser und dem Gewichte b des aus den einzelnen Salzbestandtheilen durch Summieren berechneten Gesamtsalzes zur vergleichenden Beurtheilung der Mengen von gelöst gewesenen organischen Substanzen heranziehen, insofern als bereits geringe Mengen von letzteren im Stande sind, ein Zusammenbacken und eine derartige Umhüllung des Abdampfungsrückstandes zu bewirken, dass manche Salze des Abdampfungsrückstandes ihr Krystallwasser nur unvollständig an die Atmosphäre abgeben.

Wie die zahlreichen, an Wasserproben aus dem östlichen Mittelmeere und aus der nördlichen Hälfte des Rothen Meeres vorgenommenen Analysen zeigten, gestattet die chemische Zusammensetzung des im Wasser des Mittelmeeres und des Rothen Meeres gelösten Salzes, denselben Coëfficienten zur Berechnung des Gesamtsalzes aus dem specifischen Gewichte zu benützen, welcher für Oceanwasser in Verwendung steht. Das auf 17.5° C. bezogene specifische Gewicht um 1 verringert und mit dem Coëfficienten 1310 multipliciert ergibt die in 1000 g Meerwasser enthaltenen g des Gesamtsalzes b .

Zunächst seien die auf das östliche Mittelmeer und Marmara-Meer bezüglichen Werte obiger Differenz angeführt: Die größte daselbst gefundene Gewichts-differenz zwischen Abdampfungsrückstand und Gesamtsalz betrug 2.32 g auf 1000 g Meerwasser, und zwar für das in der Bucht von Panderma des Marmara-Meeres knapp über 50 m tiefem Grunde geschöpfte Wasser. Das Wasser in dieser Bucht ist bis zu einem gewissen Grade von der Gesamtbewegung des Wassers im Marmara-Meere abgeschlossen. Der relative Stillstand des Wassers knapp über dem Grunde ist der Entwicklung des Pflanzenlebens förderlich, der Entwicklung des Thier-

lebens hinderlich. Das Minimum von 0.58 g hatte sich an der Grenze zwischen östlichem Mittelmeer und Marmara-Meer, nämlich im Oberflächenwasser des westlichen Theiles der Dardanellen ergeben. Innerhalb dieser Grenzwerte schwankten die durch die Gewichts differenzen $a-b$ vergleichsweise angezeigten Gehalte an gelösten organischen Substanzen im östlichsten, zwischen Egypten, Syrien und Kleinasien gelegenen Theile des Mittelmeeres für das Bodenwasser (knapp über Meeresgrund geschöpft) in etwas geringerem Grade, nämlich zwischen den Werten 1.01 und 1.70, als für das Oberflächenwasser der Hochsee, wo die Grenzwerte 0.89 und 1.71 betrugen. Vor der Tanitischen Nilmündung (bei Port Said) wies das mit Süßwasser stark verdünnte Wasser den Wert 0.69 auf, während vor Port Said, wo die Meeresströmung von den Nilmündungen her am Nordende des Suezcanales vorüberführt und wo das Wasser immer noch bedeutend salzärmer ist als in der Hochsee, der Wert auf 1.20 gestiegen war. — Weniger die Verdünnung mit Süßwasser an sich, als der Umstand, dass das salzärmere Wasser auf dem Meere aufschwimmt, lange Zeit der Einwirkung von Organismen, zumal von Mikroorganismen, deren Keime zum Theile dem Flusswasser und den vom Festlande kommenden Luftströmungen entstammen mögen, ausgesetzt bleibt, dürfte bewirken, dass sich die Menge der gelösten organischen Substanzen theils wegen ihrer vollkommenen Oxydation, theils wegen ihrer Verwendung beim Aufbaue der Organismenkörper, welche später auf dem Meeresgrunde abgelagert werden können, vermindert. — Das Oberflächenwasser des Marmara-Meeres und der Dardanellen ist fast ebenso sehr (hauptsächlich durch die Donau und die anderen Zuflüsse des Schwarzen Meeres) mit Süßwasser vermischt, wie das Meerwasser vor der Tanitischen Nilmündung, enthielt jedoch immerhin mehr als 22 g Salz in 1000 g, während der Salzgehalt der Hauptmenge des Wassers im Mittelmeere und im Marmara Meer zwischen 38 und 40 g in 1000 g liegt. An das am Ausgange der Dardanellen gefundene Minimum von 0.58 schloss sich etwas innerhalb der Dardanellen, durch welche sich ein rascher Oberflächenstrom aus dem Marmara-Meer in das Ägäische Meer bewegt, der Wert

0·64 für die Differenz $a-b$ an. Im Marmara-Meer selber fand sich nicht weit vom Bosphorus der Wert 0·65, und als Maximum für das Oberflächenwasser der Wert 1·25. Für das Bodenwasser schwankten die Werte zwischen 1·08 und dem Maximum aller Werte 2·32. Ebenso wie im Marmara-Meere schwankte auch im Ägäischen Meere der durch die Differenz $a-b$ vergleichsweise angezeigte Gehalt an gelösten organischen Substanzen knapp über dem Grunde stärker als im Oberflächenwasser. Im Ägäischen Meere waren 1·43 und 2·13 die Grenzwerte für das Bodenwasser, dagegen 1·35 und 1·79 die Grenzwerte für das Oberflächenwasser. Im Marmara-Meere und im Ägäischen Meere können nach einer beträchtlichen, besonders in den obersten Wasserschichten durch Organismen und Mikroorganismen veranlassten Wegnahme gelöster organischer Substanzen die großen örtlichen Unterschiede knapp über dem Grunde durch das von Meeresströmungen beeinflusste Zubodensinken der Organismenkörper, beziehungsweise durch eine während dieses Zubodensinkens stattgefundene theilweise Wiederauflösung organischer Substanzen zustande gekommen sein.

Die größte an den Wasserproben aus der südlichen Hälfte des Rothen Meeres gefundene Gewichts-differenz zwischen Abdampfungsrückstand und Gesamtsalz betrug 1·99 g auf 1000 g Meerwasser. Und zwar war es das Oberflächenwasser in einem buchtartigen Meerestheil vor der dem Festlande (Süd-arabien) zugekehrten Seite der Insel Kamaran, wo eine Verunreinigung durch organische Substanzen wegen der auf der Insel befindlichen Quarantänestation und wegen der durch die letztere veranlassten Verstärkung des Schiffsverkehrs möglich ist. Der Wert 1·99 war gleichwohl geringer als das für das östliche Mittelmeer und das Marmara-Meer gefundene Maximum. Dagegen war das Minimum von 0·85 g größer als das Minimum der beiden früher untersuchten Meere. Es fand sich an der Grenze zwischen Rothem Meere und Indischem Ocean, knapp über 180 m tiefem Grunde der Straße Bab-el-Mandeb. Die Schwankungen der Differenzbeträge $a-b$ für das Bodenwasser bewegten sich zwischen den Werten 0·85 und 1·63; sie waren kleiner als die Schwankungen der Differenzbeträge

$a-b$ für das Oberflächenwasser, bei welchem die Zahlen 1·00 und 1·99 die Grenzwerte darstellten.

Gleich oder fast gleich diesen Grenzwerten des Oberflächenwassers des Rothen Meeres waren jene Werte, welche für die beiden aus dem angrenzenden Theile des Indischen Oceans (aus dem Golfe von Aden) stammenden Proben von Oberflächenwasser gefunden wurden. In der auf der Fahrt von Perim (Straße Bab-el-Mandeb) nach Aden fast auf halbem Wege genommenen Wasserprobe ergab sich für die durch gelöste organische Substanzen bewirkte Differenz $a-b$ der Wert 1·00, während das Oberflächenwasser des Ankerplatzes vor Aden, wo ebenso wie bei der Insel Kamaran eine Verunreinigung stattgefunden haben kann, den Wert 1·97 aufwies. In dem auf dem Ankerplatze vor Aden knapp über 7·5 *m* tiefem Grunde geschöpften Wasser betrug die Differenz $a-b$ 1·51.

Der starke Zufluss von Wasser aus dem Indischen Ocean bewirkt, dass in der Straße Bab-el-Mandeb und im südlichsten Theile des Rothen Meeres geringere Salzgehalte vorhanden sind, als in der Hauptmasse des Wassers des Rothen Meeres. Die Unterschiede im Salzgehalte des Wassers sind jedoch zu gering, als dass das zugeströmte Oceanwasser über weite Flächen hin oben aufschwimmen könnte. Theils wegen der dem zugeströmten Oceanwasser eigenen niedrigen Temperatur, beziehungsweise wegen der durch dieselbe bewirkten Vergrößerung des specifischen Gewichtes der Wassermassen, theils wegen des Erfasstwerdens durch die auch in den tieferen und tiefsten Wasserschichten vorhandenen Strömungen gelangen relativ salzarme Schichten unter relativ salzreiche Schichten. Der durch diese Erscheinung angezeigte Wasseraustausch zwischen der Meeresoberfläche und den unteren Schichten des Meerwassers scheint sowohl einer bedeutenden Anhäufung als auch einem bedeutenden Entzug von gelösten organischen Stoffen hinderlich zu sein.

Aus der durch die Insel Perim in einen schmalen östlichen und in einen breiteren westlichen Canal getheilten Straße Bab-el-Mandeb lagen zwei Proben von Oberflächenwasser und zwei Proben von Bodenwasser vor. In dem seichten östlichen Canal betrug die Differenz $a-b$ 1·30 für das Oberflächen-

wasser und 1·01 für das knapp über 11 *m* tiefem Grunde geschöpfte Wasser. Für den tieferen westlichen Canal wurden die Werte 1·25 und 0·85, letzterer das schon erwähnte Minimum aller Werte, erhalten.

Für den südlichsten, von der Straße Bab-el-Mandeb bis zur Insel Kamaran sich erstreckenden, mit seinen Gestaden einen Winkel von 30 Graden einschließenden Theile des Rothen Meeres konnten 9 Vergleichswerte für die Mengen der gelösten organischen Substanzen gewonnen werden. Mehr als 200 *m* tief ist hier nur die ganz schmale und kurze, vom Breitengrade der Stadt Mokka zur Straße Bab-el-Mandeb und durch diese zu den Tiefen des Indischen Oceans führende Rinne, sowie der dem südlichsten Theile des Rothen Meeres angehörende Abschnitt des durch die ganze Länge der Hochsee des Rothen Meeres bis zur Halbinsel Sinaï in gerader Richtung von SSO zu NNW sich erstreckenden Gebietes größter Tiefen, welches nicht ganz bis zur Tiefenrinne der Straße Bab-el-Mandeb reicht und aus welchem südwestlich von der Insel Kamaran die Insel Zebayir emporragt. Das übrige Gebiet des südlichsten Theiles des Rothen Meeres ist zumeist circa 50 *m* tief. Nur auf der Trennungsstrecke zwischen der schmalen und kurzen südlichen Tiefenrinne und der langen und breiten nördlichen Tiefenrinne, sowie in dem sich daran im Westen anschließenden, bis zur benachbarten afrikanischen Küste, an deren Bergen der vulkanische Charakter des südlichsten Theiles des Rothen Meeres am stärksten zum Ausdrucke kommt, reichenden Gebiet ist der Meeresgrund sehr unregelmäßig gestaltet, indem er an einzelnen Stellen bis über 200 *m* Tiefe hinabreicht, an vielen anderen Stellen Untiefen aufweist, sowie Inseln und Klippen trägt.

In dem von Inseln und Untiefen freien Meeresstreifen längs der arabischen Küste zwischen der Straße Bab-el-Mandeb und der südlich von Kamaran gelegenen Landzunge des Khor Guleifaka zeigte sich Folgendes: Sowohl auf der Rhede von Mokka als auch auf einer etwas weiter nördlich und entfernter vom Lande gelegenen Stelle enthielt das Oberflächenwasser etwas größere Mengen von gelösten organischen Substanzen als das Oberflächenwasser der Straße Bab-el-Mandeb,

indem sie in beiden Fällen für 1000 g Wasser eine Gewichts-differenz zwischen Abdampfungsrückstand und Gesamtsalz von 1.43 g herbeiführen konnten. An der Nordseite der noch weiter nördlich gelegenen Insel Zukur genommenes Oberflächenwasser ergab den Wert 1.00, welcher einerseits das Minimum aller auf Oberflächenwässer bezüglichen Werte des Rothen Meeres darstellt, und anderseits gleich ist dem Werte, welcher für das in Fahrt geschöpfte Oberflächenwasser des Indischen Oceans (des Golfes von Aden) gefunden worden war. Die knapp über dem Meeresgrunde auf der Rhede von Mokka in 8 m und auf der etwas nördlicher gelegenen Stelle in 38 m Tiefe geschöpften Wasserproben ergaben geringere Werte für die Differenz $a-b$ als die an denselben Stellen genommenen Oberflächenwässer, nämlich 1.06 und 1.17. Bei der Insel Zukur war das Umgekehrte der Fall, indem das daselbst knapp über 17 m tiefem Grunde geschöpfte Wasser den Wert 1.14 lieferte.

Noch weiter nördlich ergab das Oberflächenwasser bei der aus dem Gebiete, welches Meerestiefen von mehr als 800 m enthält, aufragenden Insel Zebayir den Wert 1.30, während das daselbst knapp über 21 m tiefem Grunde geschöpfte Wasser das Maximum an gelösten organischen Substanzen unter allen Bodenwässern aufwies, indem es den Wert 1.63 lieferte, welcher immerhin nicht unbedeutend kleiner war, als das im Oberflächenwasser bei der nahen Insel Kamaran gefundene Maximum 1.99 aller Werte des Rothen Meeres.

Nördlich von der Insel Kamaran, wo das Rothe Meer rasch die sich dann bis zur Halbinsel Sinai fast ganz gleichbleibende Breite annimmt, liegen sowohl vor der afrikanischen, als auch vor der arabischen Küste ausgedehnte Gebiete von Korallenriffen, von welchen Gebieten das eine die Dahalak-Inseln und das andere die Farisan-Inseln umschließt. Von den zwei Wasserproben, welche im letzteren Gebiete und zwar etwas nordwestlich von den Farisan-Inseln geschöpft worden waren, ergab das Oberflächenwasser den Wert 1.37 und das Bodenwasser (aus 37 m Meerestiefe) fast denselben Betrag, nämlich 1.44. Zwischen den Dahalak-Inseln und der afrikanischen Küste zeigten sich fast dieselben Gehalte an

gelösten organischen Substanzen. An einer Stelle, bei der kleinen Insel Schumma, wies das Oberflächenwasser den Wert 1·40 und das knapp über 10 *m* tiefem Grunde geschöpfte Wasser den Wert 1·27 für die Gewichts-differenz $a-b$ auf. An einer anderen Stelle vor Massaua, wo das Meer 100 *m* tief ist, ergab das knapp über dem Grunde geschöpfte Wasser den Wert 1·35.

Noch weiter nördlich wiesen die Wasserproben, welche am Rande des mehr als 800 *m* tiefen, zumeist das mittlere Fünftel oder einen größeren Betrag der Meeresbreite einnehmenden Gebietes geschöpft worden waren, einige auffallend kleine Werte für die Mengen gelöster organischer Substanzen auf, vielleicht deshalb, weil in den finsternen Meeres-tiefen Mikroorganismen, deren Vorhandensein durch das Auftreten von salpetriger Säure angezeigt wird, gelöste organische Substanzen in eine unlösliche Form bringen, so dass früher oder später wenigstens theilweise eine Ablagerung auf dem Meeresgrunde stattfindet.

Von zwei Wasserproben, welche von einem Punkte zwischen den nördlichen Theilen der die Dahalak- und die Farisan-Inseln umschließenden Korallenriffgebiete stammten, gab die eine, welche 100 *m* unter der Meeresoberfläche geschöpft worden war, für die Gewichts-differenz $a-b$ den Wert 1·29, die andere, welche knapp über dem 928 *m* tiefen Grunde geschöpft worden war, den Wert 1·37. Unter der Umgebung eines weiter nördlich gelegenen Beobachtungspunktes, welcher fast ebensoweit von Massaua wie von Suakim entfernt war, steigt der Meeresgrund von mehr als 1000 *m* betragenden Tiefen rasch zu 500 *m*, dann allmählich zu der hier bis nahe an die afrikanische Küste heranreichenden 200 *m*-Tiefenlinie an. Der Punkt selbst lag über dem letzteren ansteigenden Gebiete des Meeresgrundes, jedoch nahe der 500 *m*-Tiefenlinie. Das in 100 *m* Tiefe geschöpfte Wasser gab den Wert 1·17, das knapp über dem 341 *m* tiefen Grunde geschöpfte Wasser den Wert 0·97. In gleicher Entfernung von der afrikanischen Küste wie der eben angeführte Beobachtungspunkt, jedoch nur wenig südlich von der geographischen Breite der Stadt Suakim, ergab sich bei ziemlich gleichmäßiger

Tiefe des umliegenden Meeresgrundes für das aus 100 *m* Tiefe stammende Wasser der Wert 1·73 und für das knapp über dem 690 *m* tiefen Grunde geschöpfte Wasser der Wert 1·05. Ganz nahe der afrikanischen Küste und etwas südlich von der geographischen Breite von Dschidda, der Hafenstadt von Mekka, lieferte das aus 100 *m* Tiefe entnommene Wasser den Wert 1·31 und das knapp über dem 635 *m* tiefen Grunde geschöpfte Wasser den Wert 1·36.

Verhalten der Lothwässer.

Von sieben Stellen der südlichen Hälfte des Rothen Meeres lagen Grundproben vor, welche mit Hilfe des Belknap-Lothes gewonnen worden waren. Es war der dünnbreiige Inhalt des durch Ventile verschließbaren Messingrohres, in welchem beim Aufstoßen auf dem Meeresgrunde der lehmartige Grundschlamm einen Theil des aus den obersten Meeres-schichten stammenden Wassers verdrängt hatte, an Bord in Flaschen gefüllt worden. Nachdem die letzteren in Wien einen Monat lang ruhig gestanden, wurden Theile der geklärten Flüssigkeiten mittelst einer Pipette herausgenommen und durch trockene Filter laufen gelassen. Auf je 1000 g der so erhaltenen Wasserproben ergaben sich für die Gewichts-differenz zwischen dem bei 175° getrockneten Abdampfungsrückstande und dem aus den specifischen Gewichten berechneten Gesamtsalz Werte, welche in sechs Fällen kleiner als 1g waren, was sich bei den vielen, dem freibeweglichen Meerwasser entnommenen Proben der südlichen Hälfte des Rothen Meeres nur zweimal, und zwar bei knapp über dem Grunde geschöpften Proben gezeigt hatte. Den Wert 2·08 wies das Lothwasser auf, welches etwas südöstlich vom Halbierungspunkte der geraden Strecke zwischen den Städten Dschidda und Suakim aus 2030 *m* Tiefe emporgeholt worden war.

Untersuchung der Grundproben.

In den festen, mit destilliertem Wasser gewaschenen Theilen der Lothproben wurden die Gehalte an kohlen-saurem Kalk und an kohlensaurer Magnesia bestimmt,

sowie an jener Magnesia, welche, als leicht zerlegbares Silicat zugegen, unter dem Einflusse von freie Kohlensäure enthaltendem Wasser (so z. B. bei fehlender Meerwasserbedeckung oder bei Lagerung in tieferen Schichten des Meeresgrundes) durch einen der Verwitterung ähnlichen Vorgang die Menge der bereits vorhandenen kohlensauren Magnesia hätte vermehren, zu einer der möglichen Arten von Dolomitisierung hätte beitragen können.

Durch Schlämmen wurde aus den lehmartigen Grundproben das »Feinste« und das »Sandartige« abgeschieden. Um »Feinstes« zu gewinnen, wurde der Grundschlamm in viel destilliertem Wasser aufgerührt, eine Minute lang das Größere und ein Theil des Feinsten sich absetzen gelassen, und dann filtriert. Das, was auf das Filter gekommen, wurde mit destilliertem Wasser gewaschen, vom Filter abgenommen und lufttrocken werden gelassen. Das Gemenge von Grobem und den Resten des Feinsten wurde im Glaszylinder wiederholt mit destilliertem Wasser geschlämmt bis alles Feine entfernt war. Der sandartige Rückstand wurde in eine Glasschale gebracht und, nachdem er lufttrocken geworden, von größeren Muschelschalen und Muschelbruchstücken, sowie von größeren Steinchen, wenn solche vorhanden waren, befreit. Für die Analyse zurückgehalten wurden höchstens hanfkorngroße Muscheln u. dgl., darunter aber auch viele dünne, spitze, bis 4 mm lange.

Zur Ausführung der oben erwähnten Bestimmungen wurde eine gewogene Menge der Grundprobe in einen Schrötter'schen Kohlensäure-Bestimmungsapparat gebracht und darin mit verdünnter Salzsäure fünf Minuten lang gekocht. Nach Feststellung der durch das Austreiben der Kohlensäure unter Zuhilfenahme eines Luftstromes veranlassten Gewichtsabnahme wurde die mittelst einer Pipette unter öfterem Nachwaschen aus dem Kohlensäure-Bestimmungsapparate herausgenommene salzsaure Lösung über Nacht sich klären gelassen, dann filtriert, mit Chlorwasser zur Oxydation von Eisenoxydul versetzt, mit Ammoniak eben alkalisch gemacht und erwärmt. Nachdem der entstandene Niederschlag in Salzsäure gelöst und die Lösung nochmals mit kohlensäurefreiem Ammoniak gefällt

worden war, wurden aus den beiden vereinigten Filtraten mittelst oxalsauren Ammoniums und phosphorsauren Natrium-Ammoniums Calcium und Magnesium gefällt und der Wägung zugeführt.

Was die Stellen betrifft, von welchen die Lothproben stammten, so ist zu erwähnen, dass an einer Stelle, nämlich in dem westlich von der Insel Perim gelegenen Theile der Straße Bab-el-Mandeb, das Loth aus 180 *m* Tiefe keinen Schlamm, sondern nur einige kleine Muschelschalen heraufgebracht hatte. Auf der Rhede von Mokka, also knapp vor der südlichsten Strecke der arabischen Küste des Rothen Meeres, enthielt die aus 8 *m* Tiefe stammende Lothprobe ebenfalls keinen Schlamm, jedoch viel »Sandartiges«. Dasselbe setzte sich zusammen aus kleinen Muschelschalen und Bruchstücken von solchen, zumeist aber aus grauen und gelblichen, theils runden, theils eckigen und kantigen Steinchen, welche offenbar vom Festlande herrührten. Wegen dieses Vorwiegens von Steinchen enthielt hier das »Sandartige« nur 28·80% kohlensauren Kalk. Auf 100 Moleküle kohlensauren Kalkes kamen 12 Atome Magnesium als kohlensaure Magnesia, d. h. mehr als in den übrigen, aus größeren Meerestiefen und in größeren Entfernungen vom Lande gewonnenen Grundproben der südlichen Hälfte des Rothen Meeres. Vielleicht hatten Winde kleine Bruchstücke von Muschelschalen, deren kohlensaurer Kalk auf dem Strandgebiete des Festlandes (unter der Einwirkung von Meeressalzen) zum Theile in Dolomit umgewandelt worden war, in das Meer getragen. Die Gesamtmenge der in verdünnter heißer Salzsäure löslichen Magnesia entsprach 13 Atomen Magnesium auf 100 Moleküle kohlensauren Kalkes; es war also fast die ganze Magnesia in Form von kohlensaurer Magnesia vorhanden.

Zwischen den Dahalak-Inseln und der Stadt Massaua hatte das Loth aus 100 *m* Tiefe einen Schlamm heraufgebracht, welcher hellgrau war, ganz schwach nach Petroleum roch und nur wenig Sandartiges aufwies. Das letztere enthielt 56·99% kohlensauren Kalk, wobei, da es sich ja nur um die Gewinnung von Vergleichswerthen handelt, angenommen ist, dass von den in salzsaurer Lösung gefundenen Kalk- und

Magnesiummengen aller Kalk als Carbonat und nur die Magnesia als Carbonat und als Silicat vorhanden war. Unter dieser Annahme kamen auf 100 Moleküle kohlensauren Kalkes 11 Atome Magnesium als Carbonat und 3 Atome Magnesium als durch Salzsäure zerlegbares Silicat. Viel größer ist der Unterschied der letzteren Atomzahlen bei dem schlammartigen Theil der Grundprobe, welcher 36·78% kohlensauren Kalk enthielt. Auf 100 Moleküle von diesem kohlensauren Kalk, welcher also an Menge bedeutend von den thonartigen Bestandtheilen der Grundprobe übertroffen wurde, kamen nur 4 Atome Magnesium als Carbonat, dagegen 22 Atome Magnesium als durch Salzsäure zerlegbares Silicat. Eine starke Ablagerung organischer Schwimmkörperchen konnte in der obersten Schichte des Meeresgrundes infolge Bildung größerer Mengen von Ammoniak Fällungen, darunter solche von durch Salzsäure zerlegbarem Magnesiumsilicat und von anderen Silicaten veranlasst haben.

Etwas nordwestlich von den der arabischen Küste vorgelagerten Farisan-Inseln, nahe beim Außenrande eines ausgedehnten Gebietes von Korallenriffen war aus 37 m Tiefe ein heller, lehmartiger Schlamm erhalten worden, welcher erdig-faulig roch. Der fast weiße feinste Theil dieses Schlammes bestand zu 81·28% aus kohlensaurem Kalk. Auf 100 Moleküle desselben kamen nur 5 Atome Magnesium als Carbonat und nur 3 Atome Magnesium als durch Salzsäure zerlegbares Silicat. Der sandartige Theil, welcher deutlich die in ihm vorhandenen Bruchstücke von Muschelschalen und von Korallenskeletten erkennen ließ und auch einige gelbliche, röthliche und fast schwarze Steinchen enthielt, ergab fast dieselben Zahlen. Es waren 82·58% kohlensaurer Kalk. Auf 100 Moleküle desselben kamen 7 Atome Magnesium als Carbonat und kam 1 Atom Magnesium als durch Salzsäure zerlegbares Silicat.

Vor der afrikanischen Küstenstrecke zwischen Massaua und Suakim waren dem ziemlich steilen unterseeischen Abhänge der in der Mitte der Meeresbreite verlaufenden Rinne größter Tiefen an zwei Stellen Grundproben entnommen worden. Auf dem fast ebensoweit von Massaua wie von

Suakim entfernten Punkte war aus 341 *m* Tiefe ein Schlamm erhalten worden, welcher bräunlich-grau war und einen erdigen, etwas fauligen Geruch besaß. Wie in vielen Grundproben waren auch in diesem Schlamme häutchenartige, nur wenige *mm*² große Plättchen vorhanden, welche sich beim Schlämmen als zumeist glänzende, ziemlich lang im Schlammwasser schwebend bleibende, an kleine Glimmerplättchen erinnernde Flitterchen zeigten. Es waren anscheinend Chitinreste der Harttheile von Pteropoden, Mollusken, Foraminiferen und Gliederthieren. Sie zeigten unter dem Mikroskope zum Theile noch organische Structur. Nach dem Waschen mit destilliertem Wasser ließen sich in ihnen kleine Mengen von Natrium, Kalium, Kieselsäure sowie etwas kohlensaurer Kalk nachweisen. Diese im Meeresschlamm eingebetteten Flitterchen könnten für Ort und Form der aus Umwandlungen und Neuabscheidungen sich ergebenden Bildung von Silicaten bestimmend wirken. Der durch Schlämmen gewonnene feinste Theil der Grundprobe bestand fast zur Hälfte, nämlich zu 42·98%, aus kohlensaurem Kalk, während der sandartige Theil 83·08% davon enthielt. Auf 100 Moleküle kohlensauren Kalkes kamen im ersteren Theile nur 4, im letzteren Theile nur 3 Atome Magnesium als Carbonat. Ebenso wie bei der zwischen Massaua und den Dahalak-Inseln gesammelten lehmartigen Grundprobe war auch hier der Unterschied im Gehalte des »Feinsten« und des »Sandartigen« an durch Salzsäure zerlegbarer kohlensaurer Magnesia bedeutend. Als solches Silicat kamen im feinsten Theile der Grundprobe 10 und im sandigen Theile der Grundprobe 3 Atome Magnesium auf 100 Moleküle kohlensauren Kalkes.

Der andere, an einer wenig südlich vom Breitegrade der Stadt Suakim gelegenen Stelle in einer Tiefe von 690 *m* dem westlichen unterseeischen Abhange der breiten Tiefenrinne entnommene lehmartige Schlamm war bräunlich und enthielt ziemlich viele beim Schlämmen sich zeigende, glänzende Flitterchen und schwarze Pünktchen. Der abgeschlammte feinste Theil der Probe bestand vorwiegend aus Thon, indem nur 25·28% kohlensauren Kalkes darinnen waren. Auf 100 Moleküle desselben kam nur 1 Atom Magnesium als Carbonat. Dagegen

kamen auf 100 Moleküle kohlensauren Kalkes 25 Atome Magnesium als durch Salzsäure zerlegbares Silicat. Ebenso wie bei der zwischen Massaua und den Dahalak-Inseln gelegenen Stelle des Meeresgrundes würden also hier, falls durch eine Art Verwitterung eine vollständige Umwandlung des durch Salzsäure (und durch Kohlensäure) zerlegbaren Magnesiumsilicates in Magnesiumcarbonat stattfinden würde, von letzterem 26 Moleküle auf 100 Moleküle Calciumcarbonat kommen. Es würde also selbst dann, wenn durch ein Kohlensäure enthaltendes Wasser kein Calciumcarbonat gelöst und weggeführt werden würde, ein Viertel des für den Dolomit charakteristischen Gehaltes an Magnesiumcarbonat erreicht werden. Der sandartige, zumeist aus Muschel- und Foraminiferenschalen bestehende Theil der Grundprobe aus 690 *m* Tiefe enthielt 66·92% Calciumcarbonat. Auf 100 Moleküle desselben kamen 4 Moleküle Magnesiumcarbonat. Durch Salzsäure zerlegbares Magnesiumsilicat war nicht vorhanden.

Der in der Mitte der Meeresbreite fast durch die ganze Länge des Rothen Meeres sich erstreckenden Tiefenrinne selber war etwas nördlich vom Breitegrade der Stadt Suakim in 2030 *m* Meerestiefe eine bräunliche Schlammprobe entnommen worden. Der durch Schlämmen erhaltene feinste Theil dieser Grundprobe bestand mehr als zur Hälfte, nämlich zu 53·21%, aus kohlensaurem Kalk. Auf 100 Moleküle desselben kamen 10 Moleküle Magnesiumcarbonat, also mehr als sonst. Eine, wenigstens zeitweise durch Lösungsvorgänge bewirkte Zunahme der Meerestiefe konnte Theile des ehemaligen Untergrundes des Meeresbodens bloßgelegt haben, in welchem Untergrunde wegen der Gegenwart freier Kohlensäure eine Umwandlung von leicht zerlegbarem Magnesiumsilicat in Magnesiumcarbonat möglich gewesen war. Neben Magnesiumcarbonat kamen auf 100 Moleküle Calciumcarbonat noch 4 Atome Magnesium, welche als durch Salzsäure zersetzliches Silicat vorhanden waren. Der sandartige Theil der Grundprobe aus 2030 *m* Tiefe enthielt 86·39% kohlensauren Kalk. Auf 100 Moleküle desselben kamen nur 3 Atome Magnesium als Carbonat und kam nur 1 Atom Magnesium als durch Salzsäure zerlegbares Silicat. Die zum Theil nur in

Bruchstücken vorhandenen Muschel- und Foraminiferenschalen sowie sonstigen Hartkörperchen von Organismen der oberen Meeresschichten dieses sandartigen Theiles der Grundprobe waren jedenfalls während des Vertragenwerdens durch Strömungen und dann auf dem Meeresgrunde durch lange Zeit mit Meerwasser in Berührung gewesen. Manche von diesen Hartkörperchen besaßen ein milchglasartiges Aussehen und waren sehr zerbrechlich. Dadurch, dass sich im Meerwasser Theile des Grundschlammes gelöst hatten, konnten auch Muschelschalen u. dgl., welche in den tieferen Lagen des Meeresgrundes geruht hatten, an die Decke des Meeresgrundes gelangt sein, so dass das Loth imstande war, sie heraufzubringen.

Anhang.

Untersuchung von Salinenproben.

Vor der Küste der dem Glücklichen Arabien vorgelagerten wüsten Strandebene befinden sich auf der kleinen, schmalen und flachen Sandinsel Ghuleifaka primitive Salinen.¹ Denselben waren Mitte December 1897 zwei Wasserproben und eine Salzprobe entnommen worden.

Von den beiden Wasserproben stammte die salzärmere aus einem Tümpel, dessen Wasser, anscheinend wegen einer reichlichen Algenvegetation, eine rothe Farbe aufwies. Die Wasserprobe war frei von salpetrigsauren und salpetersauren Salzen und reagierte gegen Lackmus neutral, gegen Phenolphthaleïn kaum merklich alkalisch. In 1000 g des Wassers wurden 129·37 g Chlor, 12·00 g des Schwefelsäurerestes SO_4 , 0·041 g des Kohlensäurerestes CO_2 (Ausdruck für die ganz gebundene Kohlensäure), 0·44 g Brom, 70·92 g Natrium, 8·76 g Magnesium, 0·66 g Calcium, 2·64 g Kalium und 0·0006 g Ammonium gefunden. Durch Summieren der Einzelbestimmungen ergeben sich 224·83 g Gesamtsalz, während durch Ab-

¹ Siehe: Paul von Pott, k. und k. Linienschiffs-Capitän, »Expedition S. M. Schiff 'Pola' in das Rothe Meer«, südliche Hälfte. Beschreibender Theil, Seite 37.

dampfen und Trocknen bei 175° 234.98 g Rückstand erhalten wurden. Das Gewicht des durch Abrauchen mit Schwefelsäure und durch Glühen gewonnenen Sulfatrückstandes betrug 270.62 g auf 1000 g Wasser. Das spezifische Gewicht des Wassers war bei 17.5° C./ 17.5° C. gleich 1.17857.

Auf 100 Theile Chlor kamen also in diesem Salinenwasser: 9.27 Theile SO_4 , 0.03 Theile CO_3 , 0.34 Theile Br, 54.82 Theile Na, 6.77 Theile Mg, 0.51 Theile Ca, 2.04 Theile K, 0.0005 Theile NH_4 , in summa 173.78 Theile Salz und 209.18 Theile Sulfatrückstand.¹

Der Vergleich mit der Zusammensetzung des in Meerwasser gelösten Salzgemisches ergibt, dass in dem Salinentümpel bereits Gyps zur Abscheidung gekommen sein musste. Theils ebenfalls wegen der Eindunstung des Wassers, beziehungsweise wegen Abscheidung von kohlensaurem Kalk, theils wegen Austreibung von Kohlensäure durch (infolge der reichlichen Algenvegetation) entstandene organische Säuren war die in Form von Carbonaten im Meerwasser vorhanden gewesene Kohlensäure fast vollständig verschwunden. In Bezug auf das Mengenverhältnis zwischen Chlor, Brom, Magnesium und Kalium stimmt das Wasser jenes Salinentümpels vollkommen, in Bezug auf das Mengenverhältnis zwischen Chlor und Natrium nahezu vollkommen mit dem Meerwasser überein. Von Ammoniak (in Salzform) war, im Verhältnis zum Chlor, im Salinenwasser etwas mehr vorhanden, als im gewöhnlichen (frei beweglichen) Meerwasser, jedoch weniger als in dem den Grundschlamm des Meeres durchsetzenden Wasser.

Es kommen in diesem Salinenwasser auf 100.000 Atome Chlor: 3.423 Atomgruppen SO_4 , 19 Atomgruppen CO_3 , 150 Atome Brom, 84.305 Atome Natrium, 10.004 Atome Magnesium, 455 Atome Calcium, 1850 Atome Kalium, 107.073 basische und 107.034 saure Valenzen, 200.206 Atome und Atomgruppen.²

¹ Im Oceanwasser kommen auf 100 Theile Chlor: 13.91 Theile SO_4 , 0.38 Theile CO_3 , 0.34 Theile Br, 55.37 Theile Na, 6.74 Theile Mg, 2.17 Theile Ca, 2.00 Theile K, 180.9 Theile Salz, 216.1 Theile Sulfatrückstand.

² Im Oceanwasser kommen auf 100.000 Atome Chlor: 5140 Atomgruppen SO_4 , 220 Atomgruppen CO_3 , 150 Atome Brom, 85.140 Atome Natrium, 9950 Atome Magnesium, 1920 Atome Calcium und 1810 Atome Kalium.

In 100 Theilen des durch Addition der Einzelbestimmungen berechneten Salzes sind 57·54 Theile Chlor, 5·34 Theile des Schwefelsäurerestes SO_4 , 0·018 Theile des Kohlensäurerestes CO_3 , 0·19 Theile Brom, 31·55 Theile Natrium, 3·90 Theile Magnesium, 0·30 Theile Calcium und 1·17 Theile Kalium.

Wenn man in etwas willkürlicher Weise Säuren und Basen gruppiert, so findet man, dass das in diesem Salinen-Wasser gelöste Salz besteht aus: 79·99% NaCl , 12·14% MgCl_2 , 0·22% MgBr_2 , 4·01% MgSO_4 , 2·61% K_2SO_4 , 0·98% CaSO_4 und 0·03% CaCO_3 . —¹

In der zweiten, einem anderen Salinentümpel entnommenen Wasserprobe war ein Brei von Salzkristallen enthalten, welche, in der Literflasche einen Bodensatz von 1 cm Dicke bildend, zum kleinen Theile sich erst nachträglich während des bis zur Ausführung der Analyse verstrichenen halben Jahres wegen der niedrigeren, jedoch kaum unter 15° C. gesunkenen Temperaturen abgeschieden hatten. Der größte Theil dieser Salzkristalle rührte daher, dass beim Wasserschöpfen etwas von den reichlichen Salzabscheidungen des Tümpels in die Flasche gelangt war.

Diese Wasserprobe reagierte gegen Phenolphthalein noch weniger alkalisch als die erste Salinenprobe. Ebenso wie diese war sie frei von salpetrigsauren und salpetersauren Salzen. In 1000 g des vom Bodensatze abgegossenen Wassers wurden 151·96 g Chlor, 35·93 g des Schwefelsäurerestes SO_4 , 0·27 g des Kohlensäurerestes CO_3 , 1·46 g Brom, 53·88 g Natrium, 27·86 g Magnesium, 3·43 g Calcium, 8·24 g Kalium und 0·0008 g Ammonium gefunden. Durch Summieren der Einzelbestimmungen ergeben sich 283·03 g Gesamtsalz. Das Gewicht des durch Abrauchen mit Schwefelsäure und durch Glühen erhaltenen Sulfatrückstandes betrug 335·49 g auf 1000 g Wasser.

¹ Das im Meerwasser gelöste Salz setzt sich — ebenfalls nach Dittmar (•Challenger•-Proben) — zusammen aus: 77·76% NaCl , 10·88% MgCl_2 , 0·22% MgBr_2 , 4·74% MgSO_4 , 2·46% K_2SO_4 , 3·60% CaSO_4 und 0·34% CaCO_3 .

Auf 100 Theile Chlor kamen somit in diesem Salinenwasser: 23·64 Theile SO_4 , 0·18 Theile CO_3 , 0·96 Theile Br, 35·46 Theile Na, 18·33 Theile Mg, 2·26 Theile Ca, 5·42 Theile K, 0·0005 Theile NH_4 , in summa 186·25 Theile Salz und 220·78 Theile Sulfatrückstand.

Wegen der im Salinentümpel stattgefundenen Abscheidung von Chlornatrium, beziehungsweise wegen der dadurch bewirkten Anhäufung von anderen Chloriden, vor Allem von Chlormagnesium im Salinenwasser war in letzterem (im Vergleiche zum Chlorgehalt) der Natriumgehalt um fast zwei Fünftel der dem Meerwasser eigenen Menge zurückgetreten. Das Brom hatte sich im Salinenwasser derart angereichert, dass, ebenfalls im Vergleiche zum Chlor, fast dreimal so viel gelöst war als im Meerwasser. Fast ebenso sehr hatten sich Magnesium und Kalium in der Lösung angehäuft. Die Menge der Schwefelsäure hatte fast bis zum Doppelten des für Meerwasser charakteristischen Wertes zugenommen. Das Gewichtsverhältnis zwischen Chlor und Calcium war nahezu dasselbe wie im Meerwasser. Die Menge der in Salzform gelösten Kohlensäure war (im Vergleich zum Chlorgehalte) halb so groß als im Meerwasser.

Auf 100.000 Atome Chlor kommen in diesem Salinenwasser: 8.727 Atomgruppen SO_4 , 105 Atomgruppen CO_3 , 425 Atome Brom, 54.528 Atome Natrium, 27.087 Atome Magnesium, 1.999 Atome Calcium, 4.912 Atome Kalium, 117.612 basische und 118.089 saure Valenzen, 197.783 Atome und Atomgruppen.

In 100 Theilen des durch Addition der Einzelbestimmungen berechneten Salzes sind 53·69 Theile Chlor, 12·69 Theile des Schwefelsäurerestes SO_4 , 0·096 Theile des Kohlensäurerestes CO_3 , 0·51 Theile Brom, 19·04 Theile Natrium, 9·84 Theile Magnesium, 1·21 Theile Calcium und 2·91 Theile Kalium.

Wenn man in derselben willkürlichen Weise, wie vorhin, Säuren und Basen gruppiert, so findet man, dass das in diesem Salinenwasser gelöste Salz besteht aus: 48·32% NaCl , 32·32% MgCl_2 , 0·59% MgBr_2 , 7·96% MgSO_4 , 6·48% K_2SO_4 , 3·90% CaSO_4 und 0·16% CaCO_3 . —

Was endlich das in den Tümpeln auf der Insel Ghuleifaka gewonnene Salz betrifft, so ist dasselbe in Anbetracht der primitiven Art der Salinenanlagen als recht rein zu bezeichnen. Die mir zugekommene Salzprobe bildete dünne, kandiszuckerartige Überzüge von Zweigstücken. Letztere waren Theile der Zweige (und Luftwurzeln) von Mangrovenbüschen, welche von ab und zu diese Insel besuchenden Beduinen in einige von den Tümpeln (in solche, in welchen sich bereits der größte Theil des im Meerwasser gelösten Gypses abgeschieden hatte), zur Kochsalzgewinnung eingehängt worden waren.

Von den fast durchaus wie Chlornatrium aussehenden Salzkristallen wurden solche ohne graue und schwarze Punkte ausgesucht. Ein paar Krystalsplitter von Gyps wurden entfernt. Dann wurde zerrieben, und das Salzpulver zur möglichst vollkommenen Entfernung von etwas anhaftender Feuchtigkeit, beziehungsweise von etwas Mutterlauge zwischen Thonplatten einen Tag lang gepresst. Hiernach war das Salzpulver fast gar nicht hygroskopisch. Beim Erhitzen bis zum Glühen entwickelte sich nur ein schwacher brenzlicher Geruch und zeigte sich keine Verkohlung.

Das zwischen Thonplatten gepresste Salzpulver enthielt noch 2.26% bei 100° C. weggehendes Wasser und 0.66% erst bei 175° C. weggehendes Wasser. Das in Wasser Unlösliche betrug, nach dem Glühen gewogen, 0.55% und bestand aus Thon und feinem Sand. Von den Salzbestandtheilen machte das Chlor 57.10 und das Natrium 36.85% aus. Daneben waren noch 0.88% des Schwefelsäurerestes SO_4 , 0.27% Magnesium, 0.28% Calcium und 0.10% Kalium.

Auf 100 Theile Chlor kommen im Salinensalz 1.54 Theile SO_4 , 64.52 Theile Na, 0.47 Theile Mg, 0.49 Theile Ca, 0.18 Theile K, in summa 167.20 Theile Salz und 203.35 Theile Sulfatrückstand. Auf 100.000 Atome Chlor kommen: 569 Atomgruppen SO_4 , 99.228 Atome Natrium, 688 Atome Magnesium, 439 Atome Calcium, 165 Atome Kalium, 101.647 basische, 101.138 saure Valenzen, 201.089 Atome und Atomgruppen.

In 100 Theilen des durch Addition der Einzelbestimmungen berechneten Salzes sind 59·81 Theile Chlor, 0·92 Theile des Schwefelsäurerestes SO_4 , 38·59 Theile Natrium, 0·28 Theile Magnesium, 0·30 Theile Calcium und 0·11 Theile Kalium.

Das Salinensalz von der Insel vor der arabischen Küste bestand darnach aus 97·73% NaCl , 1·02% CaSO_4 , 0·79% MgCl_2 , 0·25% K_2SO_4 und 0·08% MgSO_4 .

Tabelle I.

Stat.- Nr.	Position		Schöpfiefe in Meter. B. = knapp über Boden, L. = aus Loth	In dem bei 17.5° C. 36.6698 g destilliertes Wasser fassenden Pyknometer waren.....g Meerwasser von.....° C.g Meer- wasser gabeng Ab- dampfungsrück- stand (3 Stunden bei 175° C. getrocknet)	Spec. Gew. bei 17.5° C. 17.5° C.	Auf 1000 g Meerwasser		Dif- ferenz a - b	Theile a auf 100 Theile b
	östliche Länge v. Gr.	Nordbreite					a = Abdampfungs- rückstand bei 17.5° C.	b = Gesamtsalz, berechnet aus spec. Gew.		
288	37° 28'	21° 0'7	100	37.7144 21	20.515 0.8444	1.03039	41.12	39.81	1.31	103.29
288	37 28	21 0'7	635 B.	37.7328 21.6	20.558 0.8647	1.03104	42.02	40.66	1.36	103.34
291	38 24.5	20 2	2030 L.	37.7373 19	20.505 0.8639	1.03054	42.09	40.01	2.08	105.20
298	39 5.4	18 51.9	100	37.6976 21.9	20.506 0.8463	1.03015	41.23	39.50	1.73	104.38
298	39 5.4	18 51.9	690 B.	37.7577 19	20.535 0.8589	1.03109	41.78	40.73	1.05	102.59
298	39 5.4	18 51.9	690 L.	37.7167 20.1	20.508 0.8261	1.03025	40.24	39.63	0.61	101.54
308	39 42.3	17 42.2	100	37.7105 21.6	20.521 0.8432	1.03044	41.05	39.88	1.17	102.93
308	39 42.3	17 42.2	341 B.	37.7421 20.5	20.531 0.8553	1.03103	41.62	40.65	0.97	102.38
308	39 42.3	17 42.2	341 L.	37.7182 20.9	20.509 0.8336	1.03047	40.60	39.92	0.68	101.71
319	40 38.7	16 56.3	100	37.6907 19.7	20.492 0.8172	1.02943	39.84	38.55	1.29	103.34
319	40 38.7	16 56.3	928 B.	37.6761 20.5	20.475 0.8124	1.02921	39.64	38.27	1.37	103.57
323	Vor Anker bei J. Kameran		0	37.6922 19.1	20.497 0.8295	1.02934	40.43	38.44	1.99	105.17
326	» » J. Schumma		0	37.7054 17.7	20.429 0.8154	1.02937	39.87	38.47	1.40	103.65

326	»	»	»	»	»	10B.	37·6906	19·9	20·472	0·8173	1·02947	39·88	38·61	1·27	103·29
329	39° 42' 7	»	»	15° 42'	»	100B.	37·7119	18·8	20·472	0·8271	1·02978	40·36	39·01	1·35	103·46
329	39 42·7	»	»	15 42	»	100L.	37·6860	21·7	20·483	0·8098	1·02980	39·49	39·04	0·45	101·16
339	43 15·9	»	»	12 41·3	»	0	37·6414	19	20·457	0·7747	1·02792	37·83	36·58	1·25	103·42
339	43 15·9	»	»	12 41·3	»	180B.	37·7575	16·1	20·533	0·8359	1·03040	40·67	39·82	0·85	102·13
339	43 15·9	»	»	12 41·3	»	180L.	37·6840	21	20·460	0·8054	1·02955	39·32	38 71	0·61	101·59
342	44 8	»	»	12 26	»	0	37·6451	19·1	20·448	0·7723	1·02804	37·73	36·73	1·00	102·72
343	Vor Anker bei Aden				»	0	37·6532	17·8	20·456	0·7899	1·02794	38·57	36·60	1·97	105·40
343	»	»	»	»	»	7·5B.	37·6446	19·1	20·473	0·7834	1·02803	38·23	36·72	1·51	104·10
345	43° 24' 5	»	»	12° 41' 7	»	0	37·6434	18	20·443	0·7703	1·02774	37·64	36 34	1·30	103·58
345	43 24·5	»	»	12 41·7	»	11B.	37 6358	18·5	20·457	0·7624	1·02765	37·23	36·22	1·01	102·79
347	Rhede von Mokka				»	0	37·6617	17·3	20·496	0·7836	1·02806	38·19	36·76	1·43	103·90
347	»	»	»	»	»	8B.	37·6531	18·5	20·488	0·7772	1·02812	37·90	36·84	1·06	102·87
347	»	»	»	»	»	8L.	37·6279	21·8	20·449	0·7699	1·02818	37·61	36·92	0·69	101·87
348	43° 4'	»	»	13° 35' 2	»	0	37·6433	19·2	20·490	0·7822	1·02802	38·14	36·71	1·43	103·88
348	43 4	»	»	13 35·2	»	38B.	37·6191	21·2	20·500	0·7717	1·02782	37·61	36·44	1·17	103·20
349	Vor Anker bei J. Zukur				»	0	37·6807	16·3	20·433	0·7794	1·02833	38·11	37·11	1·00	102·68
349	»	»	»	»	»	17B.	37·6682	17	20·489	0·7803	1·02817	38·04	36·90	1·14	103·10
352	»	»	»	»	»	0	37·6698	18·5	20·482	0·7942	1·02858	38·74	37·44	1·30	103·46
352	»	»	»	»	»	21B.	37·6759	17·5	20·487	0·7991	1·02850	38·97	37·34	1·63	104·35
357	41° 29'	»	»	16° 55'	»	0	37·6869	18·3	20·447	0·8051	1·02898	39·33	37·96	1·37	103·62
357	41 29	»	»	16 55	»	37B.	37·6671	21	20·446	0·8096	1·02910	39·56	38·12	1·44	103·77
357	41 29	»	»	16 55	»	37L.	37·6784	21·6	20·477	0·8082	1·02955	39·43	38·71	0·72	101·86

Tabelle II.

Stat.- Nr.	Nach dem Schlämmen der Lothprobeng der Grundprobe entwickelteng CO ₂ und gaben aus der salzsauren Lösungg CaO undg Mg ₂ P ₂ O ₇	Gewichtsprocente der lufttrockenen Grund- proben. In heißer, verdünnter Salzsäure löslich:						Auf 100 Mol. CaCO ₃	
			CaO	MgO	CO ₂	CaCO ₃	MgCO ₃	MgO als Silicat	Mol. MgCO ₃	Mol. MgO (ge- sammt)
291	Feinstes	0.5329 0.1375 0.1588 0.0434	29.80	2.93	25.80	53.21	4.56	0.76	10	14
291	Sandartiges	0.5502 0.2156 0.2662 0.0188	48.38	1.23	39.19	86.39	2.25	0.16	3	4
298	Feinstes	0.7977 0.0893 0.1130 0.0593	14.16	2.68	11.19	25.28	0.13	2.62	1	26
298	Sandartiges	0.5229 0.1599 0.1960 0.0157	37.48	1.08	30.58	66.92	2.18	0.04	4	4
308	Feinstes	0.5234 0.1024 0.1260 0.0353	24.07	2.43	19.56	42.98	1.24	1.84	4	14
308	Sandartiges	0.8137 0.3065 0.3786 0.0417	46.53	1.85	37.67	83.08	2.14	0.83	3	6
329	Feinstes	0.7650 0.1292 0.1576 0.0799	20.60	3.76	16.89	36.78	1.36	3.11	4	26
329	Sandartiges	0.4242 0.1176 0.1354 0.0369	31.92	3.13	27.72	56.99	5.06	0.72	11	14
347	Sandartiges	0.9655 0.1364 0.1557 0.0389	16.13	1.45	14.13	28.80	2.79	0.12	12	13
357	Feinstes	0.5354 0.2011 0.2437 0.0381	45.52	2.56	37.56	81.28	3.44	0.92	5	8
357	Sandartiges	0.5890 0.2280 0.2724 0.0407	46.25	2.49	38.71	82.58	4.54	0.33	7	8

Über explosive Gasgemenge

(III. Mittheilung über die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge)

von

F. Emich.

(Mit 1 Textfigur.)

Durch die bisherigen Versuche¹ ist festgestellt worden, dass wir in der Dicke derjenigen Schichte, in welcher sich die Entzündung in einem explosiven Gasgemische eben noch fortpflanzen kann, eine Constante erblicken müssen, welche etwa wie die Entzündungstemperatur zur Charakteristik des betreffenden Gemenges dienen kann. Auch habe ich nachgewiesen, welchen Einfluss Druck, Temperatur und chemische Zusammensetzung auf den Verlauf des Phänomens ausüben, wobei sich u. a. herausgestellt hat, dass die Entzündlichkeit der Mischungen von Wasserstoff und Sumpfgas mit Sauerstoff oder von Wasserstoff mit Chlor immer dann am größten ist, wenn von dem schwereren Gemengtheil ein gewisser Überschuss vorhanden. Schließlich wurde auch gezeigt, dass sich die Zusammensetzung der leichtest entzündlichen Methan-Sauerstoffmischung in einfachster Weise aus den Daten berechnen ließ, welche für die Wasserstoff- und Kohlenoxydgemenge gefunden worden waren.²

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 6 und 19, 299; Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, 106, II. b und 107, II. b.

² Es erschien wünschenswert, wenn möglich, auch für andere Kohlenwasserstoffe analoge Verhältnisse nachzuweisen. Vorläufig sind Versuche mit Acetylen ausgeführt worden. Wegen der geringen Dicke von nur 0.10 mm

Die angedeuteten Beziehungen erweckten die Hoffnung, dass vielleicht noch weitere gefunden und damit eine Art Erklärung des Phänomens gegeben werden könnte. Herr Hofrath Prof. Boltzmann hatte die Güte, mir auf meine Bitte einige Unterredungen zu gewähren, in welchen mit Rücksicht auf diese Fragen hauptsächlich erörtert wurde, in welcher Richtung etwa fernere Versuche anzustellen wären. Es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm für die Anregung und Belehrung herzlichst zu danken, die er mir gegeben hat.

I.

Vorerst sei die Frage berührt, ob die Beimischung von Sauerstoff zum Knallgas vielleicht durch eine Beeinflussung der Entzündungstemperatur eine günstige Wirkung auf die Entzündlichkeit dünner Schichten ausübt.

Die bisher über diesen Gegenstand bekannten Thatsachen lassen eine solche Vermuthung kaum angebracht erscheinen. Denn wenn wir die von Fr. Freyer und V. Meyer¹ bestimmten Entzündungstemperaturen mit den in den früheren Mittheilungen angegebenen Daten vergleichen, so zeigt sich kein Parallelismus:

Gasgemisch	Entzündungs- temperatur	Dicke der dünnsten entzündlichen Schichte ²
Wasserstoffknallgas...	518—606°	65
Chlorknallgas	240—270°	87
Kohlenoxydknallgas ..	650—730°	170
Methanknallgas.....	606—650°	82

(gegen 0·22 mm beim Wasserstoffknallgas), welche der dünnsten entzündlichen Schichte zukommt, sind die Resultate leider nicht so ausgesprochen wie bei den bisherigen Gemischen; trotzdem kann gesagt werden, dass die gewonnenen Zahlen dem in der II. Mittheilung angegebenen Gesetze nicht widersprechen. Es dürfte deshalb für Kohlenwasserstoffe allgemein gelten. — Noch sei ergänzend bemerkt, dass das Maximum der Entzündlichkeit bei den Wasserstoff-Sauerstoff-Mischungen, wie es scheint, nicht dem Gemenge genau gleicher Raumtheile zukommt, sondern einem an Wasserstoff etwas reicheren.

¹ B. d. D. ch. G., 1893, R. 134.

² Eine Einheit entspricht 0·003414 mm.

Ferner ist die Beimischung von Stickstoff, beziehungsweise von Sauerstoff, wie wir gesehen haben, von gänzlich verschiedener Wirkung auf die Entzündlichkeit; dieser erhöht, jener verringert sie, und zwar sehr wesentlich. Stellt man dem gegenüber, dass die Entzündungstemperatur des Knallgases nach Mitscherlich¹ und nach Mallard und Le Chatelier² von der chemischen Zusammensetzung nicht sonderlich abhängt, so erscheint der gedachte Einfluss noch unwahrscheinlicher.

Immerhin schien es der Mühe wert, von diesem Gesichtspunkte aus die Entzündungstemperaturen der Stickstoffknallgasgemische neu zu bestimmen, umsomehr, als derlei Versuche nach dem von V. Meyer und seinen Schülern ausgebildeten Verfahren noch nicht angestellt worden sind.

Über die Entzündungstemperatur der Mischungen von Wasserstoffknallgas mit Stickstoff (nach Versuchen von Heinrich Walland).

Victor Meyer'sche Explosions-»Kugeln« wurden erst mittels der Quecksilberluftpumpe evacuirt und hierauf mit dem zu untersuchenden Gasgemisch — dem Quecksilbergasometer entnommen — gefüllt, in ein Metallbad getaucht, dessen Temperatur sich auf thermoelektrischem Wege feststellen ließ, wobei ein Le Chatelier'sches Element (Platin—Platinrhodium) zur Anwendung kam, dessen elektromotorische Kraft nach der Compensationsmethode bestimmt wurde. Als Fundamentalpunkte dienten die Siedetemperaturen von Schwefel und Selen.

Zur Prüfung des Apparates wurde zuerst eine Versuchsreihe mit reinem Knallgas ausgeführt, bei welcher sich die Entzündungstemperatur zu 589° ergab. Die Resultate zeigten eine unerwartete Constanz innerhalb weniger Grade, doch kann leider nicht angegeben werden, ob ein »Zufall« oder ein experimentell zu beherrschender Anlass vorlag.

In analoger Weise wurden Mischungen von Knallgas mit Wasserstoff, mit Sauerstoff und mit Stickstoff behandelt, wobei

¹ B. B., 26, 164.

² B. B., 16, 216.

sich im letzteren Falle die Daten zur folgenden Tabelle ergaben. Zu den erforderlichen Gasanalysen diente der große Hempel'sche Apparat.

Versuchs- reihe	Volum- procente Stickstoff	Die Entzündung	
		trat ein	blieb aus
		bei Graden Celsius	
1	10·6	565	—
2	16·3	565	560
3	21·9	569	560
4	32·7	547	543
5	34·4	554	—
6	34·4	556	554
7	44·4	581	577
8	46·7	—	600
9	54·5	614	—
10	55·2	617	609
11	63·3	600	—
12	71·4	615	608

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass ein Zusatz von Stickstoff die Entzündungstemperatur des Knallgases nicht wesentlich beeinflusst; immerhin wird sie zuerst ein wenig erniedrigt, später etwas erhöht; das Minimum liegt bei einem Gehalt von etwa dreißig Procenten.

Die Mischungen von Knallgas mit Wasserstoff oder mit Sauerstoff zeigten bei zunehmendem Gehalt an nicht verbrennendem Bestandtheil ein ähnliches Verhalten, indem sich die sauerstoffhaltigen Gemenge zwischen 571° und 608° entzündeten, die wasserstoffhaltigen zwischen 575° und 607°, wenn der Zusatz im ersten Falle von 27·9 bis 80·4%, im zweiten von 6·0 bis 67·7% schwankte. Leider reichen die bisher gewonnenen Daten zur sicheren Feststellung eines Gesetzes nicht aus.

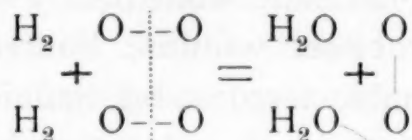
All diese Verhältnisse zwingen zur Annahme, dass die Entzündungstemperatur in keine directe, geschweige

denn in eine einfache Beziehung gebracht werden kann zur Dicke derjenigen Schichte eines explosiven Gasgemisches, in welcher sich die Entzündung eben noch fortzupflanzen vermag.

II.

Die größere Entzündlichkeit von dünnen Schichten derjenigen Mischungen, welche reich an Sauerstoff sind, lässt sich mit dem geringeren Wärmeleitungsvermögen dieses Bestandtheiles in Zusammenhang bringen. Doch ergibt sich dabei insoferne eine Schwierigkeit, als man die Verdünnung mit dem im Überschusse zugesetzten Bestandtheile von der mit einem völlig indifferenten Mittel (wie Stickstoff) unterscheiden muss und zur Vorstellung veranlasst wird, dass jener Überschuss in irgendeiner Weise Antheil am Verbrennungsprocess nimmt.

Wir haben im Princip auf diesen Umstand schon in der zweiten Mittheilung hingewiesen, indem dort das Schema



aufgestellt worden ist. Es ist auch schon bemerkt worden, dass es sich bei dieser Auffassung um eine Art von Sauerstoffentwicklung bei einem Reducionsprocesse handeln würde, d. h. um eine Reaction, welche der Einwirkung von Wasserstoff auf schwefelsaure Permanganatlösung an die Seite gestellt werden könnte.

Da sich bei unseren Versuchen das Chlorknallgas dem Wasserstoffknallgas analog verhält, so war die Frage nahelegend, ob sich vielleicht auch Chloride unter Chlorentwicklung mittels Wasserstoff reducieren lassen. Versuche solcher Art hat Herr Assistent Dr. V. v. Cordier ausgeführt. Er nahm hiebei zuerst Lösungen, welche neben einer größeren Menge freier Salzsäure noch MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , KMnO_4 , CrO_3 enthielten. Da dieselben aber zu rasch Halogen entwickelten, so wurden sie später durch solche von Co_3O_4 und AsH_3O_4 ersetzt. Das Resultat jedoch war stets dasselbe, negative: eine gegebenen

Falles eintretende Chlorentwicklung war nie wesentlich verschieden, wenn man einmal mit Wasserstoff, ein andermal mit Luft schüttelte. Auch die Anwendung von Hexachlorbenzol führte zu keinem positiven Ergebnisse. Man kann also in der angedeuteten Hinsicht vorläufig den Parallelismus, welcher bei den verbrennenden Gasmischen besteht, im Verhalten der wässerigen Lösungen nicht wiederfinden.

III.

Wenn, wie oben angedeutet worden ist, der leichtere Zerfall der Sauerstoffmolecüle bei unserem Phänomen eine Rolle spielt, so ist von einem Zusatze von Ozon wohl ein besonders günstiger Einfluss auf die Entzündlichkeit dünner Schichten zu erwarten. Die folgenden Angaben bestätigen die Richtigkeit dieser Vermuthung.

Apparat. Eine elektrolytische Zelle I (U-Rohr nach Art der Zelle B, Fig. 2 der zweiten Mittheilung) lieferte einen Wasserstoff- und einen Sauerstoffstrom, welche getrennt mittels Schwefelsäure getrocknet wurden. Sollten sauerstoffreichere Mischungen verwendet werden, so ließ ich die erforderliche Menge des Gases aus einer anderen elektrolytischen Zelle II zum zweiten Strome hinzufließen. Der Sauerstoff passierte nach dem Trocknen eine Houzeau'sche Röhre,¹ welche aus einer verticalen, 1 mm weiten Glascapillare bestand. Die innere »Belegung« bildete ein 0.4 mm starker Platindraht (besser wie Al), die äußere eine Spirale aus 0.5 mm starkem Nickel-drahte. Die beiden Drähte wurden mit den Polen eines Inducto-riums (Keiser & Schmidt, 8 cm Funkenlänge) verbunden. Die Röhre befand sich in einer weiteren (oben trichterartig ge-stalteten), welche circa 75 cm lang war und eventuell mit einer Mischung von fester Kohlensäure und Äther gefüllt werden konnte.² Der Apparat lieferte bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff, der bis zu etwa 13% ozonisiert war, unter Zuhilfe-nahme der Kältemischung ergab sich ein Ozongehalt von circa

¹ Chem. Centralblatt, 1872, 242.

² Siehe Beill, Monatshefte für Chemie, 14, 71.

30⁰/₀. Der Sauerstoff passierte die Röhre mit einer Geschwindigkeit von etwa einem Cubikcentimeter in der Minute. Bei rascherem Strome nimmt der Ozongehalt ab. Leider behält die Houzeau'sche Röhre ihre anfängliche Wirkung nicht sehr lange, indem sich das Platin nach vier- bis sechsstündiger Benützung mit einer braunen Schichte (wohl Oxyd) überzieht, welche, wie es scheint, das Ozon durch »Contactwirkung« zerstört, respective die Ausbeute verringert. Wenn auch die ursprüngliche Beschaffenheit des Platins und damit die Wirkung der Röhre leicht wieder herzustellen ist, so liegt in der erwähnten Veränderung doch deshalb ein großer Übelstand, weil man gezwungen wird, die Leistungsfähigkeit des Apparates durch möglichst oft vorzunehmende Ozonbestimmungen zu kontrollieren.

Der ozonisierte Sauerstoffstrom trat schließlich mit dem Wasserstoff gemischt in die bekannte Explosionsröhre (Fig. 1 der zweiten Mittheilung).

Die Bestimmung der Zusammensetzung des Gasstromes geschah in einfacher Weise dadurch, dass ich die relative Stärke der beiden galvanischen Ströme (Zelle I und Zelle II) mittels eines astatischen Spiegelgalvanometers ermittelte, welches in entsprechende Zweigleitungen eingeschaltet werden konnte.¹

Bei der Ozonbestimmung trat der aus dem Explosionsrohr kommende Gasstrom zuerst in ein mit Jodkaliumlösung beschicktes Absorptionsgefäß, dann in ein Messrohr. Die weiteren Einzelheiten ergeben sich von selbst.

Die Bestimmung der Entzündlichkeit erfolgte in der bisher geübten Weise.

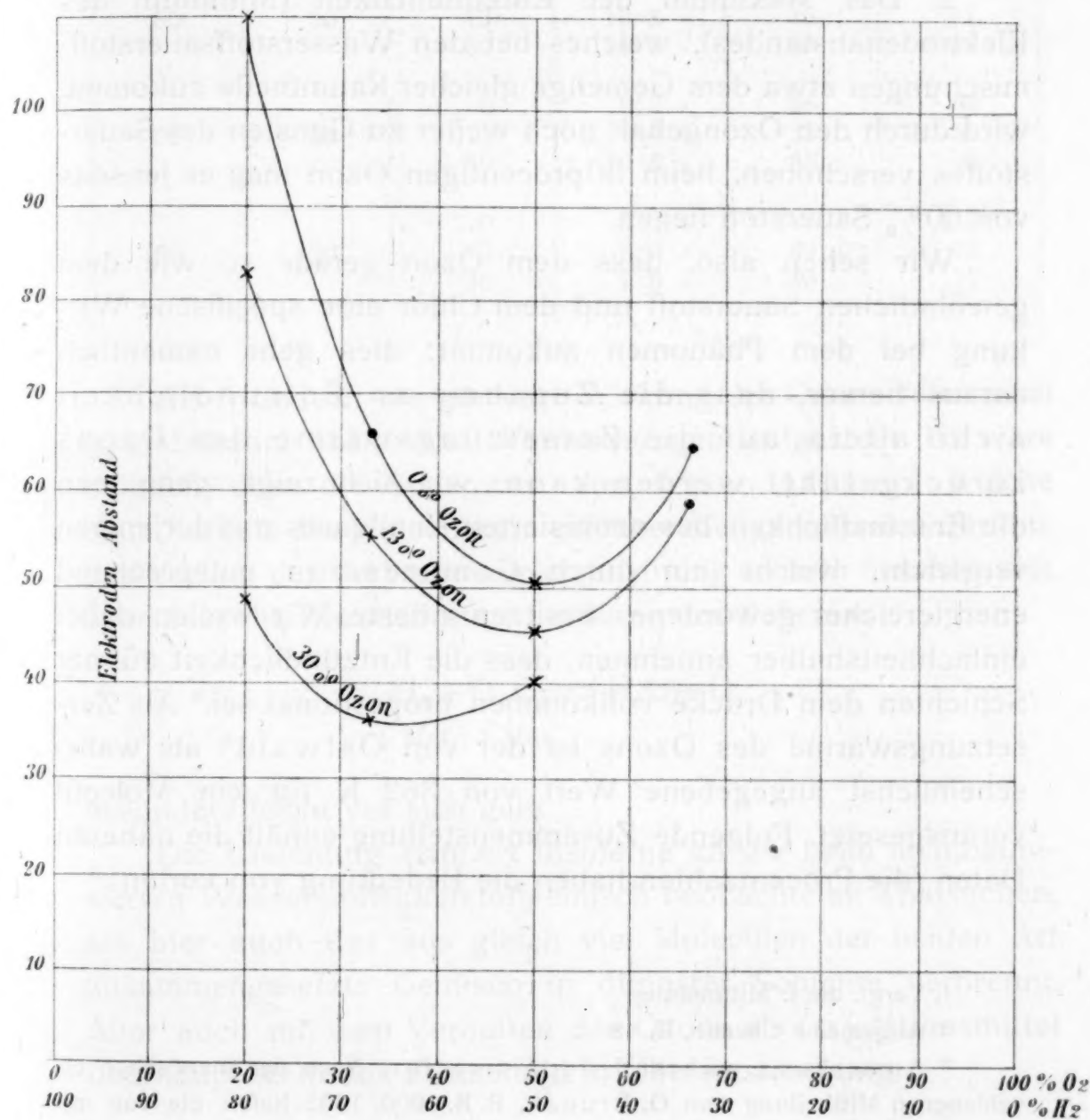
Die Resultate derjenigen Versuchsreihe, welcher ich das meiste Vertrauen schenke, sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten. In derselben bedeuten A_I und A_{II} die Galvanometerausschläge, welche den Intensitäten der galvanischen Ströme entsprechen (die Indices beziehen sich auf die Zellen). Die folgende Colonne enthält die daraus berechnete Zusammen-

¹ Controle: In einem bestimmten Falle ergab sich durch die Galvanometerausschläge ein Gehalt von 50·8⁰/₀ Wasserstoff, während die Gasanalyse, mittels Hempels großem Apparate ausgeführt, die Zahl 50·6 lieferte.

setzung des Gasstromes, wobei auf die durch die Ozonisierung herbeigeführte Contraction keine Rücksicht genommen worden ist, damit man die Resultate besser mit jenen der früheren Versuchsreihen vergleichen kann. Die nächste Colonne bringt die kürzesten Längen der zündenden Funken, d. h. die Dicke der dünnsten entzündlichen Schichte, ausgedrückt in dem bisherigen Maße, 1 Einheit = 0.003414 mm. Die letzte Colonne enthält den Gehalt des Sauerstoffes an Ozon, wieder ohne Rücksicht auf die Contraction (also in Gewichtsprocenten). »Oz« bedeutet, dass die Houzeau'sche Röhre in Thätigkeit war, und ein beigesetztes Sternchen, dass sie gekühlt wurde. Nach fünf bis sechs Explosionen wurde zur Controle des Apparates immer wieder die Entzündlichkeit gewöhnlichen Knallgases bestimmt, welche in Übereinstimmung mit Früherem Werte ergab, die 63 bis 65 Theilstrichen der Mikrometerschraube entsprachen.

Nr.		A_I	A_{II}	Zusammensetzung in Procenten		Elek- troden- abstand	Ozon- gehalt
				Wasser- stoff	Sauer- stoff		
1	—	30	217	19.7	80.3	115	13.40%
2	—	30	214			113	
3	Oz	.	.			78	
4	Oz	.	.			.	
5	—	30.5	208.5	20.2	79.8	107	
6	—	30.5	208			107	
7	Oz*	30.2	210			48	
8	Oz*	.	.			47	
9	Oz*	66.5	209.5	32.7	67.3	36	29.00%
10	Oz*	67	210.2			35	
11	Oz*	.	.			.	
12	Oz*	137	132	50.4	49.6	40	32.00%
13	Oz*	.	.			.	
14	Oz	.	.	19.1	80.9	.	14.00%
15	—	28.2	211.5			115	
16	Oz	.	.			89	
17	Oz	66.8	211	32.5	67.5	55	11.70%
18	Oz	132	131.5	50.0	50.0	46	
19	Oz	132	131.5			45	
20	—	132	131.5			50	
21	Oz	.	.			.	

Werden die Zahlen in der in den vorigen Mittheilungen eingeführten Weise zur Construction von Curven benützt, so ergeben sich die folgenden Bilder, welche Wasserstoffsauerstoffmischungen entsprechen, deren Sauerstoff respective 0, 13 und 30 Gewichtsprocente Ozon enthält.¹



¹ Die Curve, welche dem ozonfreien Knallgas entspricht, verläuft hier steiler wie die in der ersten Mittheilung enthaltene, was mit dem größeren Durchmesser der Wollaston'schen Elektroden zusammenhängt, der hier circa 6 mm betrug. Die Punkte ».« entsprechen Versuchsreihen, welche nicht angeführt worden sind.

Aus der graphischen Darstellung ist Folgendes zu entnehmen:

1. Das Ozon steigert die Entzündlichkeit dünner Knallgasschichten sehr bedeutend, z. B. ist ein Gemisch von etwa 40 Theilen Wasserstoff mit 60 Theilen 30procentigen Ozons fast doppelt so leicht entzündlich wie gewöhnliches Knallgas.

2. Das Maximum der Entzündlichkeit (Minimum des Elektrodenabstandes), welches bei den Wasserstoffsauerstoffmischungen etwa dem Gemenge gleicher Raumtheile zukommt, wird durch den Ozongehalt noch weiter zu Gunsten des Sauerstoffes verschoben, beim 30procentigen Ozon mag es jenseits von 60% Sauerstoff liegen.

Wir sehen also, dass dem Ozon gerade so wie dem gewöhnlichen Sauerstoff und dem Chlor eine spezifische Wirkung bei dem Phänomen zukommt: dies geht namentlich daraus hervor, dass die Zunahme an Entzündlichkeit nicht allein auf die Zersetzungswärme des Ozons zurückgeführt werden kann, wie sich zeigt, wenn man die Entzündlichkeit des ozonisierten Knallgases mit derjenigen vergleicht, welche ein durch Compression entsprechend energiereicher gewordenes besitzen müsste. Wir wollen dabei einfachheitshalber annehmen, dass die Entzündlichkeit dünner Schichten dem Drucke vollkommen proportional sei.¹ Als Zersetzungswärme des Ozons ist der von Ostwald² als wahrscheinlichst angegebene Wert von 362 K für ein Molecül vorausgesetzt. Folgende Zusammenstellung enthält die näheren Daten (die Procentzahlen haben die Bedeutung von vorhin).³

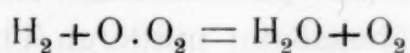
¹ Vergl. die I. Mittheilung.

² Allgemeine Chemie, II, 48.

³ Anmerkung während der Correctur. Nach der inzwischen erschienenen Mittheilung von O. Brunck, B. B. 1900, 1832 liefert die von mir angewandte und bisher im allgemeinen für einwandfrei gehaltene Methode der Ozonbestimmung — Einleiten des Gases in neutrale KJ-Lösung, Ansäuern und Titrieren mit Thiosulfat — Zahlen, welche nur 50 bis 60% der wahren Werte entsprechen. Die Versuche bedürfen daher einer Überprüfung.

Gasgemisch		Ozongehalt	Verbrennungswärme pro Liter	Elektrodenabstand	
Sauerstoff	Wasserstoff			beobachtet	aus der Verbrennungswärme berechnet
50	50	0	13 K	50	50
		13	13·8 »	45	47
		30	14·6 »	40	44
67	33	0	8·7 »	66	66
		13	9·7 »	55	59
		30	10·8 »	35	53
80	20	0	5·2 »	115	115
		13	6·3 »	89	95
		30	7·8 »	49	77

Als Grund für die günstige Wirkung des Ozons seien zwei (grundsätzlich identische) Vermuthungen aufgestellt. Es wäre möglich, dass die Gegenwart von freien Atomen, welche beim Zerfalle des Molecüles in größerer Menge auftreten dürften, den Verlauf der Verbrennungerscheinung so sehr beschleunigt oder dass die Reaction etwa im Sinne des Schemas



1 Mol. : 1 Mol.

besonders leicht vor sich geht.

Die Gleichung erinnert insofern an die beim nichtozonisierten Wasserstoffsauerstoffgemisch beobachteten Thatsachen, als hier auch das aus gleich viel Molecülen der beiden Art zusammengesetzte Gemisch in dünnster Schichte verbrennt. Aber auch mit dem Verhalten des Ozons als Oxydationsmittel überhaupt steht das Formelbild in Übereinstimmung.

IV.

Unter solchen Umständen erschien es wünschenswert, die Entzündlichkeit dünner Schichten an Zuständen zu studieren, in welchen wir eine größere Anzahl von freien Atomen annehmen.

Von den Mitteln, welche zu diesem Zwecke benützt werden können, sind im vorliegenden Falle einige durch die Natur der Sache ausgeschlossen. Vor allem die, welche z. B. bei der langsamen Oxydation des Phosphors etc. mitwirken; ebenso kann auch die Druckverminderung nicht in Betracht gezogen werden, da ihr ein besonderer (schon bekannter) Einfluss zukommt. (Sie dürfte bei den Versuchen von Mitscherlich¹ deshalb die Ursache der Herabsetzung der Entzündungstemperatur sein, weil sie die Bildung freier Atome begünstigt.) Es bleiben also nur elektrische Schwingungen und Röntgenstrahlen übrig. Bei diesen sind chemische Wirkungen bisher fast noch nicht beobachtet worden, jene hingegen können, wie allgemein bekannt, nicht nur die Bildung zahlreicher Körper, wie Ozon, Ammoniak etc. aus ihren Bestandtheilen veranlassen, sondern sie haben auch noch in anderer Hinsicht vom chemischen Standpunkte Anlass zu interessanten Beobachtungen gegeben.²

Für die Versuche mit Röntgenstrahlen benützte ich ein Inductorium von 25 *cm* Schlagweite mit Deprez-Unterbrecher.³ Die Röhren waren theils solche mit, theils solche ohne Antikathode;⁴ sie wurden in die unmittelbare Nähe des Explosionsrohres gebracht, welches an passender Stelle ein circa 1 *cm*² großes Fenster aus paraffiniertem Kork oder Aluminiumblech hatte; dieses besaß im mittleren Theile eine Dicke von nicht ganz 0.2 *mm*.

Um elektrische Schwingungen auf das Knallgas einwirken zu lassen, wurde ein Explosionsrohr verwendet, an welchem beiderseits eprouvettenartige Gefäße angesetzt waren; dieselben enthielten Petroleum und in dieses eingesenkt die (kugelförmigen) Conductoren, welche mit der Lecher'schen oder der Tesla'schen Anordnung verbunden wurden. Im letzteren Falle

¹ B. B., 26, 399.

² Hemptinne, Z. f. ph. Ch., 22, 358; 23, 483. — Kaufmann, daselbst, 28, 673.

³ Er stammte aus der Fabrik von Ernecke, Berlin und functioniert ausgezeichnet.

⁴ Sie waren theils von Ernecke, theils von der Berliner Allg. Elektrizitätsgesellschaft bezogen worden.

gelangte der eben erwähnte Inductor auch in Verbindung mit einem Wehnelt-Unterbrecher zur Anwendung.

Das Knallgas stand entweder unter gewöhnlichem oder unter vermindertem Drucke. Mittels der Teslaströme konnte es leicht zu schwachem Leuchten gebracht werden, ohne sich zu entzünden.

Trotz dieser mannigfachen Abänderungen blieben die Versuche stets von demselben negativen Erfolge begleitet, das Knallgas änderte seine Entzündlichkeit unter dem Einflusse der genannten Agentien nicht merklich.¹

Dieses Resultat kann freilich ohneweiteres auf die zu geringe Zahl von freien Atomen zurückgeführt werden, welche bei Anwendung von Röntgenstrahlen weniger als $\frac{1}{10^{12}}$, in Geißler'schen Röhren weniger als $\frac{1}{10^9}$ der Gesamtmenge betragen soll.²

V.

Es muss also vorläufig unentschieden bleiben, ob das überschüssig zugesetzte Chlor oder der überschüssig zugesetzte Sauerstoff wesentlich infolge ihres geringen Wärmeleitungsvermögens oder ob sie infolge der leichteren Disociierbarkeit ihrer Molecüle günstig auf die Entzündlichkeit von dünnen Knallgasschichten einwirken oder ob noch andere Ursachen in Betracht kommen.

Wenn wir der Ansicht sind, dass die erste Auffassung allein nicht zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen hinreicht, so liegt der Grund dafür vornehmlich in folgenden Momenten:

1. Trotz des verschiedenen Wärmeleitungsvermögens, welches Chlor und Sauerstoff besitzen, verhalten sich die beiden Wasserstoffmischungen insoferne analog, als die größte Entzündlichkeit annähernd dann erreicht wird, wenn die Menge

¹ Wenn ich das Mittel aus circa 20 Versuchen ziehe, so kommt allerdings dem von Röntgenstrahlen getroffenen Gas eine etwas größere Entzündlichkeit zu, aber der Unterschied (Elektrodenabstand 62·5 gegen 62·7 beim nicht leitenden Gase) ist so gering, dass er durch Versuchsfehler verursacht sein kann.

² Lehmann, Elektr. Lichterscheinungen, S. 129 und 213.

des Wasserstoffes die Hälfte der zur vollständigen Verbrennung erforderlichen beträgt.

2. Die Entzündlichkeiten der eigentlichen Knallgase (d. h. der vollständig verbrennenden Mischungen) und die der leichtest entzündlichen Mischungen stehen bei den beiden Gasgemengen in demselben Verhältnisse. Es wird durch die Zahlen

$$65 : 48 = 1.35$$

und

$$87 : 63 = 1.38$$

ausgedrückt. (Hiebei entspricht bekanntlich

65....der Entzündlichkeit des Wasserstoffknallgases,

87....der Entzündlichkeit des Chlorknallgases,

48....der Entzündlichkeit der leichtest entzündlichen H_2-O_2 -Mischung,

63....der Entzündlichkeit der leichtest entzündlichen H_2-Cl_2 -Mischung.)

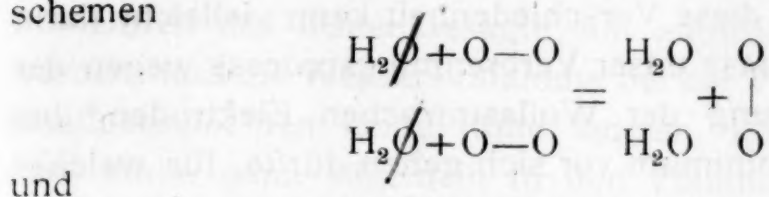
An die Punkte 1 und 2 ließe sich die Vorstellung knüpfen, dass die Dissociationsverhältnisse für das Sauerstoffmolekül unter den hier bestehenden Bedingungen in der Knallgasflamme annähernd dieselben sind wie die für das Chlormolekül im verbrennenden Chlorknallgase.

3. Beim getrockneten Kohlenoxydknallgase vergrößert sich die Entzündlichkeit beträchtlich durch den Zusatz kleiner Wasserdampfmengen, welche vielleicht wohl die Dissociationsverhältnisse, nicht aber das Wärmeleitungsvermögen wesentlich beeinflussen können.

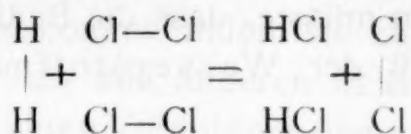
4. Ferner ist zu bedenken, dass sich die Zusammensetzung der leichtest entzündlichen Sumpfgas-Sauerstoffmischung aus den Daten leicht berechnen ließ, welche wir beim Kohlenoxyd- und beim Wasserstoffknallgase gewonnen haben. Dies könnte wohl kaum der Fall sein, wenn bei dem Phänomen wesentlich nur das Wärmeleitungsvermögen in Betracht käme.

5. Endlich sind noch die beim ozonhaltigen Knallgase diskutierten Resultate zu berücksichtigen, bei welchem die Zunahme an Entzündlichkeit größer ist, als man nach dem Energiewert erwarten würde.

Durch diese Auseinandersetzung sind übrigens auch die am Schlusse der vorigen Mittheilungen angegebenen Reactionsschemen

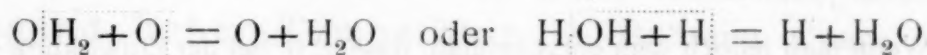


und



bis zu einem gewissen Grade weiter begründet, denn in dem Augenblicke, in welchem man dem überschüssigen Sauerstoffe (oder Chlor) einen Antheil an der Reaction zuspricht, kommen die Dissociationsverhältnisse seines Molecüls in erhöhtem Maße in Betracht.

Indes kann die Rolle, welche irgendein Verdünnungsmittel spielt, gewiss auch noch in anderer Weise aufgefasst werden. Man könnte etwa Vorgänge in den Flammen annehmen, die durch die Bilder



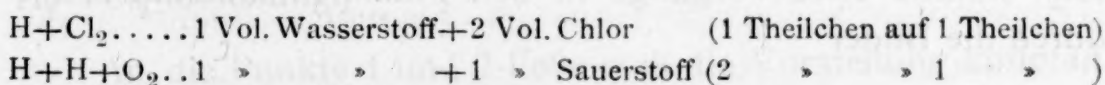
veranschaulicht werden und welche z. B. geeignet sind, die Analogie zwischen Flamme und elektrolytisch-dissociirter Lösung zum Ausdruck zu bringen und an die Gegenwart von freien Atomen in den Flammen und Flammengasen zu erinnern, liegt doch hier wie dort das wesentliche Merkmal in einer enormen Beweglichkeit gewisser Complexe, ohne welche man sich z. B. die Bildung von salpetriger Säure, von Ozon, Cyan, Acetylen u. s. w. in den Flammen und viele andere Erscheinungen kaum erklären könnte.

Wenn wir bei unserem Phänomen das Hauptgewicht auf den leichten Zerfall der Sauerstoff-, beziehungsweise Chlormolecüle legen, so bleibt noch zu erklären, warum sonst der Wasserstoff, im Überschusse zugesetzt, einen günstigen, d. h. beschleunigenden Einfluss auf die Wasser-, beziehungsweise Salzsäurebildung ausübt. Man hat doch einen solchen

sowohl bei der Fortpflanzung der Flamme,¹ wie auch bei der Fortpflanzung der Explosionswelle² beobachtet.

Der Grund für diese Verschiedenheit kann vielleicht darin gefunden werden, dass unser Verbrennungsprocess wegen der abkühlenden Wirkung der Wollaston'schen Elektroden³ bei einem Temperaturminimum vor sich gehen dürfte, für welches angenommen werden müsste, dass die Bedingungen für einen massenhaften Zerfall der Wasserstoffmoleküle noch nicht vorhanden sind.⁴

Allerdings besteht auch eine Reihe von Angaben, aus welchen man auf einen leichten Zerfall der Wasserstoffmoleküle schließen könnte. Wir erwähnen z. B. die Intensität des Dampfstrahlphänomens und die Ausführungen von Vaubel⁵ und Sperber.⁶ Für die Beschreibung der Erscheinungen, mit welchen wir uns in den vorliegenden Zeilen beschäftigen, wäre es sogar sehr bequem, den Wasserstoff gegenüber dem Chlor oder Sauerstoff völlig dissociert anzunehmen: die Verbrennung würde dann in dünnster Schichte vor sich gehen, wenn die der atomistischen Zusammensetzung des Verbrennungsproductes entsprechende Anzahl Theilchen vorhanden wäre, d. h. bei den Gemengen



Wenn man jedoch dem entgegenhält, dass z. B. bei der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf Knallgas nur Ozon-, nicht aber Wasserbildung erfolgt,⁷ oder dass umgekehrt Ozon auf fertigen Wasserstoff nicht einwirkt,⁸ während »nascierender« Wasserstoff bekanntlich sehr reactionsfähig ist, so erscheint eine Annahme, welche den leichten Zerfall der Wasserstoffmoleküle zur Basis hat, höchst unsicher. Alle diese Überlegungen kränken eben an dem Übelstande, dass wir, wie mir Herr Prof. Boltzmann mittheilte und die ein-

¹ S. z. B. Michelson, Wiedemanns Annalen, 273 (1889), 1.

² Dixon, Z. f. ph. Ch., 12, 141.

³ Hiebei kommt wesentlich die Wärmeleitung (nicht -Strahlung) in Betracht, da berußte Elektroden wie blanke wirken.

⁴ Nach Versuchen von M. Bodenstein (Z. ph. Ch., 29, 628) wirkt bekanntlich ein Wasserstoffüberschuss beim Erhitzen von Knallgas auf die Temperatur von 572° C. beschleunigend auf den Process der Wasserbildung. Doch handelt es sich hier augenscheinlich um ganz andere Versuchsbedingungen, da die Vereinigung der Gase flammenlos erfolgt.

⁵ Journ. f. prakt. Ch., [2], 55, 546. — Vaubels Darlegungen haben bekanntlich mehrfachen Einwand erfahren.

⁶ Z. f. anorg. Ch., 14, 169.

⁷ Berthelot, Compt. rend., 88, 50; Dammer, anorg. Ch., I, 407.

⁸ Schönbein, Dammer, anorg. Ch., I, 406.

schlagige Literatur¹ bestätigt, namentlich über die Dissociationswärme des Wasserstoffes nichts Bestimmtes wissen.

Durch das früher Gesagte soll natürlich nicht behauptet werden, dass die Wasserstoffatome bei der Verbrennung dünner Knallgasschichten keine Rolle spielen. Ich glaube vielmehr, dass ihnen ganz allgemein in den Flammen eine besonders wichtige Function zukommt, indem sie zufolge ihrer enormen Beweglichkeit mehr als alle anderen in Betracht kommenden Theilchen die Rolle eines Vermittlers übernehmen können.

Macht man in Anlehnung an die Hypothese von Armstrong² die Voraussetzung, dass Verbrennungsprocesse nur bei Wechselwirkung von Atomen möglich sind, und bedenkt man weiter, dass den Theilchen des schwer flüchtigen Kohlenstoffes jedenfalls eine sehr geringe Beweglichkeit zukommt, so kann man sich leicht vorstellen, dass es im trockenen Kohlenoxydknallgase zu keiner Flammenbildung kommen kann, wenngleich in der Nähe heißer Flächen eine Reaction erfolgt. Da es sich bei unserer Ansicht um keine specifische Wirkung des Wasserstoffes handelt, so ist auch erklärlich, dass bei genügend hoher Temperatur, z. B. beim Cyan- oder Schwefelkohlenstoff-Knallgase, etwa der Stickstoff oder Schwefel seine Rolle übernehmen können.

Dem Einwande von Dixon,³ dass die Hauptschwierigkeit der Armstrong'schen Hypothese in der großen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle liege, könnte vielleicht damit begegnet werden, dass es sich im Sinne unserer Auffassung weniger um Übertragung einer chemischen Reaction von Molecül zu Molecül, als vielmehr um die eines Bewegungszustandes überhaupt handeln dürfte, womit die Beobachtungen von Öttingen und Gernett⁴ und die von Wright⁵ in gutem Einklange stehen.

Damit soll nicht gesagt sein, dass solche Vorstellungen für alle Fälle, bei welchen Feuchtigkeitsspuren eine Rolle

¹ Wiedemann, Ostwald, allg. Ch., 2, 49. Vaubel, Sperber, l. c.

² Dixon, Chem. Centralbl., 1896, I, 950.

³ L. c.

⁴ Wiedemanns Annalen (1888), 33, 586.

⁵ Beiblätter zu Wiedemanns Annalen (1888), 461.

spielen, angebracht seien. Diese kann vielmehr bei anderer Gelegenheit auch wieder eine ganz andere sein. Gewiss sind z. B. die Reaction zwischen Chlorwasserstoff und Ammoniak oder die zwischen Sauerstoff und Stickoxyd Vorgänge, welche den Verbrennungserscheinungen nicht unmittelbar an die Seite gestellt werden dürfen. Dies geht insbesondere aus den Versuchen von Hemptinne¹ hervor, welcher gezeigt hat, dass die Zone, in welcher Salmiak oder Stickstofftetroxyd entstehen, dem elektrischen Strome den Durchgang nicht gestattet, während die Flammen im allgemeinen bekanntlich ein ziemlich beträchtliches Leitungsvermögen besitzen.

¹ Z. f. physik. Ch., 12, 254.

Eine allgemein anwendbare, maßanalytische Bestimmung der Aldehyde

von

Maximilian Ripper.

(Mittheilung der k. k. landw.-chem. Versuchsstation in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1900.)

Die Alkalidisulfite lagern sich bekanntlich direct an Körper an, welche ein mit zwei Kohlenstoffatomen verbundenes Sauerstoffatom enthalten, ebenso an ungesättigte Säuren, womit sie Sulfonsäuren bilden, und endlich an Ketone, in welchen eine Methylgruppe vorhanden ist. Gelegentlich meiner Untersuchungen über die aldehydschweflige Säure im Weine¹ habe ich mich bereits dahin ausgesprochen, dass das Verhalten der schwefligen Säure zu den Aldehyden zu einer bequemen und exacten Bestimmung der Aldehyde geeignet sein dürfte. Versetzt man nämlich eine wässrige Aldehydlösung mit einer überschüssigen Menge Alkalidisulfitlösung, deren Gehalt an schwefliger Säure vorher durch Jod ermittelt worden ist, so wird nach kurzer Zeit aller vorhandener Aldehyd an das Alkalidisulfit gebunden sein. Dieses angelagerte saure schwefligsaure Alkali ist durch Jod nicht oxydierbar. Bestimmt man nun die nicht gebundene schweflige Säure, so hat man in der Differenz zwischen der gesammten in der Alkalidisulfitlösung enthaltenen schwefligen Säure und der gebundenen schwefligen Säure ein Maß für die Menge des zu bestimmenden Aldehydes.

Am besten hat sich die folgende Art des Vorgehens bewährt:

¹ M. Ripper, Die schweflige Säure im Weine und deren Bestimmung. Journ. für prakt. Chemie. N. F., Bd. 46, S. 428 u. ff.

Von der zu untersuchenden Aldehydlösung wird eine ungefähr halbprocentige, womöglich wässrige Lösung hergestellt. 25 cm^3 dieser Aldehydlösung werden in einem circa 150 cm^3 fassenden Kölbchen zu 50 cm^3 der Lösung des sauren schwefligsauren Kalis, welche 12 g KHSO_3 im Liter enthält, fließen gelassen. Das Kölbchen stellt man dann für circa $\frac{1}{4}$ Stunde gut verkorkt zur Seite. Während dieser Zeit wird der Jodwert von 50 cm^3 der Alkalidisulfitlösung mit Hilfe einer $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung bestimmt. Dann titriert man mit derselben $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung die Menge der nicht gebundenen schwefligen Säure in der Aldehydlösung zurück. Die Differenz zwischen dem Verbrauch an Jod im ersten und zweiten Falle ergibt den Gehalt an gebundener schwefliger Säure, respective den Gehalt an Aldehyd in 25 cm^3 der Aldehydlösung. Der Berechnung der Aldehydmenge A sind zugrunde zu legen: M = das Moleculargewicht des betreffenden Aldehydes und J = die Menge Jod, welche der gebundenen schwefligen Säure entspricht (also die Anzahl verbrauchter Cubikcentimeter Jodlösung für die gebundene schweflige Säure multipliciert mit dem Titerwert der Jodlösung), und zwar nach der Formel:

$$A = \frac{J \times \frac{M}{2}}{126 \cdot 53} = \frac{J \times M}{253 \cdot 06}.$$

Setzt man die entsprechenden Werte ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} \text{Für Formaldehyd:} &= J \times 0 \cdot 11827, \\ \text{für Acetaldehyd:} &= J \times 0 \cdot 17348, \\ \text{für Benzaldehyd:} &= J \times 0 \cdot 41788, \\ \text{für Vanillin:} &= J \times 0 \cdot 59923. \end{aligned}$$

Bei Einhaltung der vorstehend angegebenen Concentrationsverhältnisse erzielt man, wie weiter unten gezeigt werden soll, vollständig zuverlässige Resultate. Concentriertere Lösungen von Kaliumdisulfit auf Aldehydlösungen einwirken zu lassen, empfiehlt sich nicht, weil bei der Titration mit Jod die in größerer Menge gebildete Jodwasserstoffsäure auf die gebildete Schwefelsäure reducierend wirkt. Dass unter den oben angegebenen Verhältnissen thatsächlich eine solche

Reduction nicht stattfindet, wurde durch folgenden Versuch festgestellt:

50 cm^3 einer circa $\frac{1}{10}$ -Normalkaliumdisulfitlösung verbrauchten 49·50 cm^3 Jodlösung (Mittel von vier Bestimmungen).

20 cm^3 obiger Kaliumdisulfitlösung, mit 30 cm^3 destilliertem Wasser verdünnt, verbrauchten 19·85 cm^3 Jodlösung (Mittel von vier Bestimmungen).

10 cm^3 , mit 40 cm^3 destilliertem Wasser verdünnt, verbrauchten 9·9 cm^3 Jodlösung (Mittel von vier Bestimmungen).

Hätte im vorliegenden Falle eine derartige Reduction stattgefunden, so müssten die verschiedenen Mengen Kaliumdisulfitlösungen abweichende Jodmengen verbraucht haben.

Um die Richtigkeit der Methode zu erproben, wurden verschiedene Aldehyde rein dargestellt und Lösungen von bekanntem Gehalte in der oben beschriebenen Weise bereitet. Da sie nicht nur rein wissenschaftlichen Zwecken, sondern auch praktischen, respective technischen Anforderungen genügen sollte, wurden als Versuchsobjecte Acetaldehyd, Benzaldehyd, Vanillin und Formaldehyd gewählt.

Die Reindarstellung des Acetaldehydes oder, richtiger gesagt, die Darstellung eines 100%-Productes bot ungemein große Schwierigkeiten dar. Die angestellten Versuche zeigten, dass sich die quantitative Bestimmung des Aldehydes besser zur Prüfung auf seine »Reinheit« eignet, als die Ermittlung des Siedepunktes und der Dichte. So wurde in »käuflichem Acetaldehyd« von Merck nach obiger Methode im Mittel nur 63·9% Acetaldehyd gefunden. Dieser Aldehyd, mit Chlorcalcium geschüttelt, abfiltriert und fractioniert, wobei mit Eis gekühlt und die Vorlagen ebenfalls in Eis aufbewahrt wurden, ergab eine Hauptfraction, deren Siedepunkt 30 bis 40° C. betrug. Letztere, abermals mit Chlorcalcium geschüttelt und destilliert, lieferte bei 26° C. und 754 mm Druck die Hauptfraction, welche nach der Analyse 95·1% Aldehyd enthält. Durch wiederholte Versuche überzeugte ich mich, dass Producte von mehr als 98·9% Aldehydgehalt mit einem corrigierten Siedepunkt von 21·4° C. nicht zu erhalten waren. Ich gieng nun von Paraldehyd aus, und zwar in der Weise, dass 250 g Paraldehyd mit fünf

Tropfen Schwefelsäure 1:4 versetzt und im Wasserbade destilliert wurden. Die zwischen 30 bis 40° C. übergehende Hauptfraction wurde mit dem gleichen Gewichtstheile Chlorcalcium fractioniert. In dem sich hiebei ergebenden Hauptantheile wurde, nachdem er mit dem doppelten Volumen wasserfreien Äther versetzt worden war, trockenes Ammoniak so lange eingeleitet, bis deutlicher Geruch nach demselben auftrat, was nach zwei Stunden der Fall war. Das gebildete Aldehydammoniak wurde durch Filtration getrennt, mit Äther gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Die circa 100 g betragende Ausbeute lieferte, in 100 cm^3 Wasser gelöst, mit dem doppelten Volumen Schwefelsäure 1:3 versetzt und im Wasserbade abdestilliert, eine zwischen 20 bis 40° C. übergehende Hauptfraction, welche wiederum, und zwar zweimal über Chlorcalcium fractioniert worden ist. Bei der zweiten Destillation, bei welcher ich sämtliche Luft vorher durch Stickstoff verdrängte, um eine Oxydation des Aldehydes zu vermeiden, wurde die bei 20·2° C. und 750 mm Druck übergehende Fraction für sich aufgefangen, in kleine gewogene Glaskugeln gefüllt und mit Vorsicht zugeschmolzen, damit kein Glasverlust stattfinden konnte.

Ich konnte nun, je nach den in den Glaskügelchen enthaltenen Mengen Aldehyd, Lösungen von verschiedenem Gehalte mit Hilfe von ausgekochtem Wasser in der Weise herstellen, dass ich die Glaskugeln erst unter dem Wasser zertrümmerte. So hatte ich z. B. 0·3747 g Acetaldehyd in 300 cm^3 Wasser gelöst.

In 25 cm^3 dieser Lösung wurden gefunden: 0·03120 g, entsprechend 99·92% Acetaldehyd.

In 12·5 cm^3 dieser Lösung wurden gefunden: 0·01563 g, entsprechend 100·12% Acetaldehyd.

In 5 cm^3 dieser Lösung wurden gefunden: 0·00782 g, entsprechend 100·12%.

In einer zweiten Lösung waren pro Liter 0·5206 g Acetaldehyd zugegen:

In 25 cm^3 dieser Lösung wurden gefunden: 0·012707 g = 100·16% Acetaldehyd.

In 12.5 cm^3 dieser Lösung wurden gefunden: $0.00631\text{ g} = 99.69\%$ Acetaldehyd.

In 5 cm^3 dieser Lösung wurden gefunden: $0.00254\text{ g} = 100.16\%$ Acetaldehyd.

Eine dritte Lösung enthält 0.5767 g Acetaldehyd in 500 cm^3 Wasser:

In 25 cm^3 wurden gefunden: $0.02885\text{ g} = 100.06\%$ Acetaldehyd.

In 12.5 cm^3 wurden gefunden: $0.01439\text{ g} = 99.81\%$ Acetaldehyd.

In 5 cm^3 wurden gefunden: $0.00720\text{ g} = 99.90\%$ Acetaldehyd.

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich, dass die vorgeschlagene Methode der Aldehydbestimmung für Acetaldehyd sehr genaue Resultate gibt, immer vorausgesetzt, dass das saure schweflige Kali gegenüber dem Aldehyde in großem Überschusse vorhanden ist.

Interessant war ferner die bei diesen Versuchen beobachtete Thatsache, dass selbst verdünnte Aldehydlösungen, wie sie hier zur Verwendung kamen, sich durch längere Zeit — bis zu 14 Tagen — aufbewahren ließen, ohne dass eine Oxydation selbst im kleinsten Ausmaße nachzuweisen gewesen wäre.

Bei einer zweiten Versuchsreihe kam eine Formaldehydlösung zur Verwendung, wie sie im Handel vorkommt. Das von mir benützte Präparat stammte von Merck in Darmstadt. Da sich der Reindarstellung des Formaldehydes noch bedeutend größere Schwierigkeiten entgegenstellten als der des Acetaldehydes, wurde der zur Prüfung der Verwendbarkeit der von mir vorgeschlagenen Methode für die Bestimmung des Formaldehydes vergleichsweise die Ammoniakmethode, welche auf die Überführung des Formaldehydes in Hexamethylentetraamin beruht, herangezogen. Es ergab sich nun nach der Ammoniakmethode ein Gehalt von:

39.50% CH_2O

39.62% »

39.58% »

Meine Methode lieferte die folgenden Zahlen:

39·45% CH_2O

39·40% »

39·38% »

Auch hier ist die Übereinstimmung eine befriedigende. Die nach der Ammoniakmethode erhaltenen Werte sind infolge der Absorption von Kohlensäure durch das Ammoniak während eines mehrstündigen Stehens etwas höher als die meinigen.

Zu den Versuchen mit Benzaldehyd wurde käuflicher Benzaldehyd von der Firma Kahlbaum benützt. Eine Lösung, welche in 500 cm^3 1·5574 g käufliches Benzaldehyd enthielt, ergab, nach meiner Methode untersucht, für letzteres einen Gehalt von 91·1% reinem Benzaldehyd. Das käufliche Benzaldehyd wurde fractioniert und die Hauptfraction, welche bei 176° C. und bei 751 mm übergieng, weiter untersucht. Ihr Gehalt an Benzaldehyd war 92·7%. Hierauf wurde das Präparat im luftverdünnten Raume wiederholt fractioniert, wobei ich schließlich ein Product erhielt, in welchem 99·5% Benzaldehyd vorhanden waren. Es zeigt sich also auch hier wieder, dass mit Hilfe der im Vorstehenden beschriebenen Methode die Concentration einer Aldehydlösung controliert werden kann.

Schließlich stellte ich auch Versuche mit einem Vanillin an, wie solches im Handel vorkommt. Dasselbe hatte einen Gehalt von 93·95% Vanillin, der durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Äther bis zu 99·2% gesteigert werden konnte.

0·40485 g käufliches Vanillin wurde in 100·0 cm^3 Wasser gelöst.

1. 25·0 cm^3 dieser Lösung ergaben

0·09488 g Vanillin..... = 93·75% Vanillin.

2. 25·0 cm^3 dieser Lösung ergaben

0·09529 g Vanillin..... = 94·15% »

Mittel...93·16%.

Dasselbe Vanillin wurde zweimal aus Äther umkrystallisiert und 0·39852 g in 100·0 cm^3 Wasser gelöst.

1. 25.0 cm^3 dieser Lösung ergaben
 $0.09685 \text{ g Vanillin} \dots\dots\dots = 97.21\% \text{ Vanillin.}$
2. 25.0 cm^3 dieser Lösung ergaben
 $0.0967 \text{ g Vanillin} \dots\dots\dots = 97.11\% \quad \gg$
Mittel... 97.16% .

Hierauf wurde eine neue Partie käuflichen Vanillins achtmal aus Äther umkrystallisiert und davon 0.40110 g in 100.00 cm^3 Wasser gelöst.

1. 25.0 cm^3 dieser Lösung ergaben
 $0.09927 \text{ g Vanillin} \dots\dots\dots = 99.00\% \text{ Vanillin.}$
2. 25.0 cm^3 dieser Lösung ergaben
 $0.09967 \text{ g Vanillin} \dots\dots\dots = 99.40\% \quad \gg$
Mittel... 99.20% .

Aus den angeführten Beispielen geht wohl die allgemeine Anwendbarkeit der beschriebenen Methode deutlich hervor. Sie wird in allen Fällen brauchbare Resultate liefern, wo die Aldehyde entweder wasserlöslich sind oder aber mit Hilfe von wenig Alkohol in Lösung gebracht werden können. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass schon in einer relativ schwachen alkoholischen Lösung (z. B. von mehr als 5%) die Jodstärke-reaction ausbleibt. Da jedoch nur sehr verdünnte Lösungen, wie schon erwähnt, nicht über $\frac{1}{2}\%$ Aldehyd enthaltend, zur Anwendung gelangen dürfen, wird man in den meisten Fällen mit einem sehr geringen Alkoholzusatze auskommen.

Die Einstellung der Jodlösung wird am zweckmäßigsten mit Kaliumbijdodät vorgenommen, welches den Vorzug bietet, dass seine Lösungen jahrelang unverändert ihren Titer bewahren. Ebenso benütze ich zur Titration nur Jodlösungen, welche große Mengen Jodkalium enthalten und daher, wie ich in Gemeinschaft mit Meinecke seinerzeit nachgewiesen habe, viele Monate lang ihren Jodwert unverändert beibehalten. Ich habe es nach dieser Richtung für sehr zweckentsprechend gefunden, dass zu einer $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung auf 12 g Jod rund 35 g Jodkalium pro Liter verwendet werden.

Über die Constitution des Andalusits und des Disthens

von

Prof. Karl Zulkowski.

Aus dem chemisch-technologischen Laboratorium der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

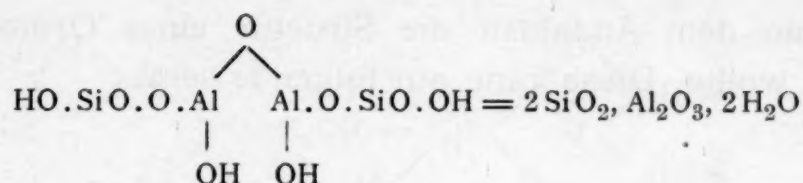
(Vorgelegt in der Sitzung am 25. October 1900.)

Ich habe vor einiger Zeit mit mehreren glasbildenden Säuren, wie z. B. der Kieselsäure, Borsäure, Thonerde, Zinnsäure Versuche angestellt, wie sich dieselben gegen schmelzende Alkalicarbonate verhalten, und hiebei gefunden, dass jede derselben eine ausgesprochene Neigung zeigt, Metaverbindungen zu bilden; selbst dann, wenn man diesen Säuren einen größeren Alkaliüberschuss darbietet und somit der Entstehung von Orthoverbindungen Vorschub leistet.

Auf das hin war es mir möglich, auf die Constitution der Gläser, der hydraulischen Bindemittel und der Schlacken näher einzugehen und ein ziemlich dunkles Gebiet der reinen und angewandten Chemie aufzuhellen und späteren Forschungen zugänglicher zu machen.¹

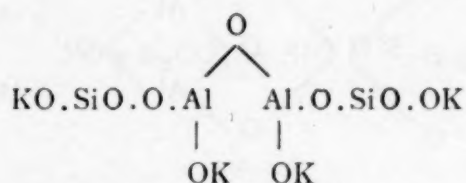
Die von mir ausgeübte Untersuchungsmethode gestattet nicht nur gewisse Kunstproducte, sondern auch viele natürlich vorkommende Mineralien einer rationellen Analyse zu unterwerfen, um eine Vorstellung über deren chemische Constitution zu gewinnen. So war es mir möglich, endgiltig festzustellen, dass dem reinen Kaolin die Constitutionsformel

¹ Siehe die Zeitschrift »Chemische Industrie«, Jahrg. 1899, S. 280, Jahrg. 1900, S. 108 und 346.



zukommen müsse, weil derselbe, selbst mit einem großen Überschusse von Alkalicarbonat niedergeschmolzen, nur 2 Molecüle Kohlendioxyd austreibt, somit nur 2 Molecüle Alkali bindet.

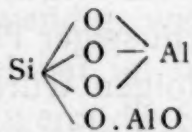
Bei diesem Schmelzprocesse bleibt der ganze Atomcomplex erhalten, und es entsteht offenbar nachstehende Verbindung:



Ich habe bei dieser Gelegenheit auch dargethan, dass die Thonerde die bereits vermuthete Eigenschaft besitzt, Verbindungen mit der Kieselsäure einzugehen, die nicht als Salze im gewöhnlichen Sinne des Wortes gelten können, sondern als Aluminiumkieselsäuren aufzufassen sind, und dass letztere in gewissen thonerdehaltigen Hochofenschlacken und Gläsern vorkommen müssen.

Diese Ergebnisse bewogen mich, zwei isomere Thonerdesilicate, nämlich den Andalusit und Disthen zu untersuchen, deren Zusammensetzung der empirischen Formel $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ entspricht.

Groth ist der Ansicht, dass der Unterschied in ihrer Constitution zurückzuführen sei auf die Verschiedenheit der beiden mit der Thonerde verbundenen Kieselsäuren. Nach ihm wäre der Andalusit ein Orthosilicat, welchem derselbe die Formel

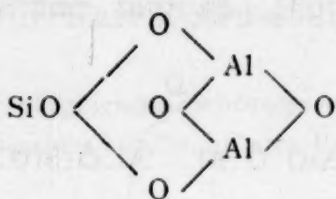


ertheilt. Diese Formel ist jedoch sehr wenig wahrscheinlich, weil die beiden Aluminiumatome unter sich ohne Bindung sind, und es müsste die Formel entsprechend modificiert werden,

wenn man dem Andalusit die Structur eines Orthosilicates ertheilen wollte. Diese kann nur folgende sein:

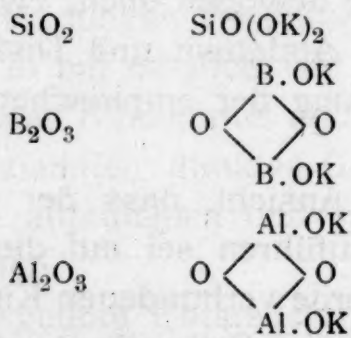


Für den Disthen oder Cyanit nimmt Groth die Constitution eines Metasilicates an, dem er die Formel



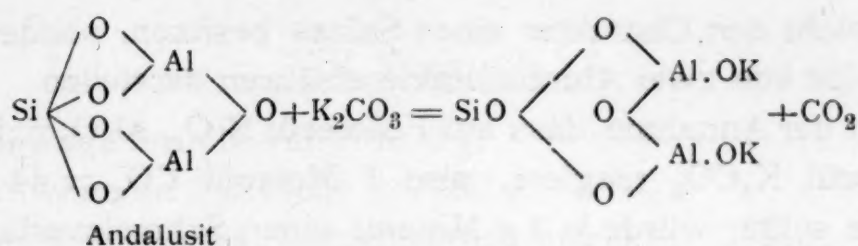
ertheilt, und erklärt dadurch auch die schwierigere Zersetzbarkeit dieses Minerals, weil bekanntlich Metasilicate schwerer zersetzbar sind.¹

Nach meinen Erfahrungen, die ich beim Schmelzen der verschiedenen glasbildenden Säurenanhydride mit Pottasche machte, bilden sich dabei immer die Kaliverbindungen gewisser Pyrosäuren von geringerem Sättigungsvermögen als die der entsprechenden Orthosäuren; so z. B. lieferten

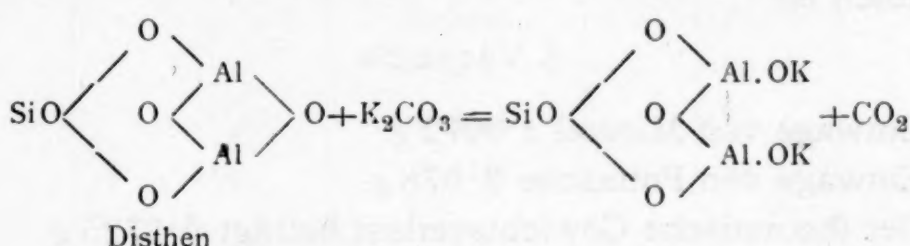


Daraus würde sich also ergeben, dass beim Schmelzen des Andalusits mit überschüssiger Pottasche eine Umlagerung zu einem Metasilicate erfolgen würde, in welchem die Thonerde in der Form des Diaspor, also zweiwertig auftritt, wie dies aus folgender Gleichung hervorgeht:

¹ Siehe chemische Mineralogie von Dr. Reinhard Brauns, S. 439.



Viel einfacher, d. h. ohne innerer Umlagerung, würde der Schmelzprocess des Disthens verlaufen, an dessen Thonerderest sich das Alkali in gleicher Weise anlagern müsste, um dieselbe Verbindung in nachstehender Weise zu bilden:



In beiden Fällen müssten für je 1 Molecül Andalusit oder Disthen 1 Molecül Kohlendioxyd ausgetrieben werden. Um hierüber Klarheit zu erlangen, habe ich meine beiden Schüler Emil Kraus und Alberto Goetzl beauftragt, diese zwei Mineralien solchen Schmelzversuchen zu unterwerfen, wie ich dies seinerzeit mit Thonerde und Kaolin gethan habe.

Zu diesem Behufe wurde ungefähr 1 g des feingepulverten und getrockneten Minerals mit nahezu 3 Molecülen entwässerter Pottasche in einem Platintiegel innigst gemischt und auf dem Gebläse so lange geschmolzen, bis der durch die ausgetriebene Kohlensäure entstandene Gewichtsverlust nahezu constant blieb. Zu dessen Erkennung wurde die Schmelzung von Zeit zu Zeit unterbrochen und der erkaltete Tiegel gewogen. Die Pottasche ist wegen der viel geringeren Flüchtigkeit in der Schmelztemperatur der Soda vorzuziehen. Die große Menge dieses Schmelzmittels, nämlich 3 Molecüle auf 1 Molecül Mineral ist durchaus nothwendig, weil die entstandene Alkali-Verbindung schwer schmelzbar ist und eine vollständige Verbindung nur dann erfolgt, wenn die Schmelze durch die überschüssige Pottasche mindestens eine breiige Beschaffenheit erhält.

Dass trotz dieses großen Überschusses der ganze Atom-complex erhalten bleibt, ist ein Beweis, dass diese zwei Mine-

ralien nicht den Charakter eines Salzes besitzen, sondern die Anhydride von zwei Aluminiumkieselsäuren darstellen.

Bei der Annahme, dass auf 1 Molecül SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 = 162.6 \text{ g}$ 1 Molecül K_2CO_3 reagiere, also 1 Molecül $\text{CO}_2 = 44 \text{ g}$ entweichen sollte, würde je 1 g Mineral einen Schmelzverlust von 0.2706 g ergeben.

Die von Herrn Emil Kraus mit dem Andalusit durchgeführten drei Schmelzversuche haben die Groth'sche Annahme nicht bestätigt, wie dies in nachfolgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

I. Versuch.

Einwage von Mineral 1.0072 g .

Einwage von Pottasche 2.578 g .

Der theoretische Gewichtsverlust beträgt 0.2725 g .

Schmelzzeit in Stunden	Gewichtsverlust in Gramm	Molecüle Alkali, gebunden
$\frac{1}{2}$	0.4124	1.50
1	0.4210	1.54

II. Versuch.

Einwage an Mineral 0.8889 g .

Einwage an Pottasche 2.5536 g .

Der theoretische Schmelzverlust beträgt 0.2407 g .

Schmelzzeit in Stunden	Gewichtsverlust in Gramm	Molecüle Alkali, gebunden
$\frac{1}{2}$	0.1901	0.76
1	0.3368	1.39
$1\frac{1}{2}$	0.3515	1.46
$1\frac{3}{4}$	0.3649	1.51
2	0.3652	1.52

III. Versuch.

Einwage an Mineral 1·0000 g.

Einwage an Pottasche 2·7730 g.

Der theoretische Schmelzverlust beträgt 0·2706 g.

Schmelzzeit in Stunden	Gewichtsverlust in Gramm	Molecüle Alkali, gebunden
$\frac{1}{2}$	0·3449	1·27
1	0·4081	1·50
$1\frac{1}{4}$	0·4159	1·53
$1\frac{1}{2}$	0·4167	1·54

Alle drei Schmelzversuche ergaben somit in übereinstimmender Weise einen Gewichtsverlust, der fast genau $1\frac{1}{2}$ mal so groß ist als derjenige, welcher 1 Molecül CO_2 oder 1 Molecül gebundenes Kali entsprechen würde; somit ist das Molecül jenes Aluminiumkieselsäureanhydrids, welches als Andalusit bezeichnet wird, doppelt so groß, als es die empirische Formel $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ verlangt. In gleicher Weise wurden von Alberto Goetzl zwei Schmelzversuche mit Disthen durchgeführt, deren Ergebnisse in nachfolgender Zusammenstellung verzeichnet sind.

I. Versuch.

Einwage an Mineral 1 g.

Einwage an Pottasche 2·59 g.

Der theoretische Schmelzverlust beträgt 0·2706 g.

Schmelzzeit in Stunden	Gewichtsverlust in Gramm	Molecüle Alkali, gebunden
$\frac{1}{2}$	0·4010	1·48
1	0·4184	1·50
$1\frac{1}{4}$	0·4185	1·54

II. Versuch.

Einwage an Mineral 1 g.

Einwage an Pottasche 2·59 g.

Der theoretische Schmelzverlust beträgt 0·2706 g.

Schmelzzeit in Stunden	Gewichtsverlust in Gramm	Molecüle Alkali, gebunden
$\frac{1}{4}$	0 2725	0·99
$\frac{1}{2}$	0·3458	1·27
1	0·3986	1·46
$1\frac{1}{4}$	0·3998	1·47

Ein dritter Versuch wurde von mir selbst durchgeführt und lieferte nachfolgende Resultate:

III. Versuch.

Einwage an Mineral 0·9947 g.

Einwage an Pottasche 2·5968 g.

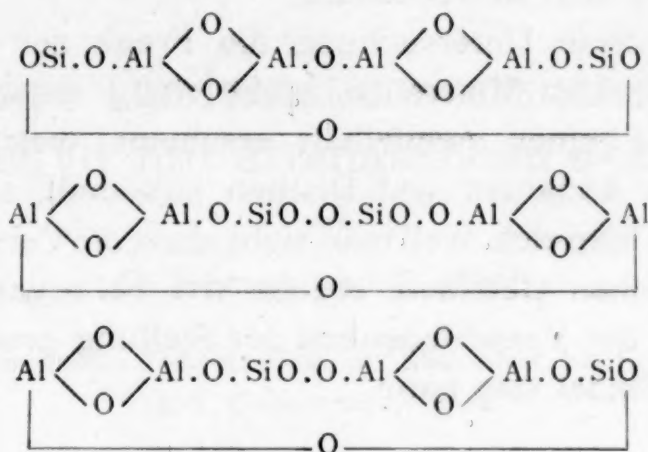
Der theoretische Schmelzverlust beträgt 0·2692 g.

Schmelzzeit in Stunden	Gewichtsverlust in Gramm	Molecüle Alkali, gebunden
$\frac{1}{2}$	0·3869	1·437
$\frac{3}{4}$	0·4110	1·527
1	0·4131	1·530

Alle drei Versuche ergaben in übereinstimmender Weise, dass auf 1 Molecül Disthen oder richtiger auf 1 Molecül der Verbindung SiO_2 , Al_2O_3 ebenfalls 1·5 Molecüle Kohlendioxyd kommen, somit muss das Molecül des Disthens ebenfalls doppelt so groß sein als angenommen wurde.

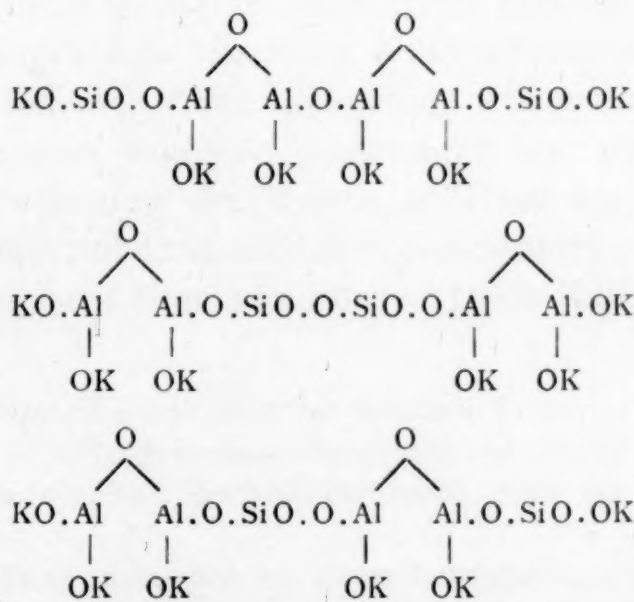
Diese überraschende Thatsache, welche auch hier die Ansicht von Groth nicht bestätigt, nöthigt zu der Annahme, dass die Isomerie beider Mineralien in der gegenseitigen Stellung

der Silicium- und Aluminiumgruppen begründet ist. Für die Molecularformel $2\text{SiO}_2, 2\text{Al}_2\text{O}_3$ kann die gegenseitige Stellung der Silicium- und Aluminiumgruppen eine dreifache sein; nämlich:



Es ist gewiss überraschend, dass es außer den vorhin genannten zwei Mineralien thatsächlich noch ein drittes, nämlich das als Sillimanit bezeichnete gibt, dessen chemische Zusammensetzung ebenfalls der empirischen Formel $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ entspricht.¹

Alle drei Formeln drücken die Anhydride dreier Aluminiumkieselsäuren aus, und die beim Schmelzen mit Pottasche entstehenden Verbindungen werden eine Zusammensetzung besitzen, welche durch nachstehende Formeln dargestellt werden kann:



¹ Ich behalte mir vor, dieses Mineral in der nächsten Zeit in derselben Richtung zu untersuchen.

In der ersten und zweiten Formel sind die Silicium- und Aluminiumgruppen symmetrisch gelagert und haben entweder die End- oder die Mittelstellung; in der dritten ist die Lagerung unsymmetrisch oder abwechselnd.

Obzwar diese Untersuchung die Frage der chemischen Constitution beider Mineralien nicht völlig entschieden hat, und es noch immer zweifelhaft erscheint, welche der drei Formeln dem Andalusit und Disthen zukommt, so ist dieser Fall doch sehr lehrreich, weil man sieht, dass die Verschiedenheit von mineralischen Gebilden, ebenso wie bei organischen Verbindungen in der Verschiedenheit der Stellung gewisser Atomgruppen begründet sein kann.

Über einige Condensationsversuche von Isobutyraldehyd mit aromatischen *o*-Aldehyden

von

O. Herzog und O. Kruh.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. November 1900.)

Über Vorschlag des Herrn Hofrathes Lieben stellten wir Versuche über das Verhalten des *o*-Oxybenzaldehydes bei der Condensation mit Isobutyraldehyd¹ an.

Condensation von Salicylaldehyd und Isobutyraldehyd mit Kaliumcarbonatlösung.

Da sich Kaliumcarbonat bisher stets als gut wirkendes Condensationsmittel erwies, verwendeten wir dieses Agens, und zwar in nicht zu starker, wässriger Lösung. Diese wurde in die mäßig gekühlte Mischung äquimolecularer Mengen der Aldehyde in kleinen Partien zugefügt, bis ein dem Aldehydgemische gleiches Volumen eingetragen war. Dabei trat eine schwache Erwärmung ein, welche aber auf die Bildung einer labilen Doppelverbindung zwischen Salicylaldehyd und Kaliumcarbonat zurückzuführen sein dürfte.² Diese Kaliumverbindung

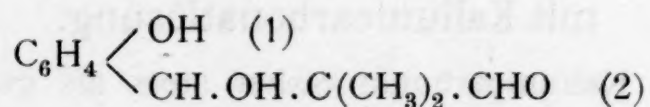
¹ Dieser Aldehyd wurde nach der Vorschrift Fosseks (Monatshefte für Chemie, 1883, S. 660) gewonnen. Salicylaldehyd wurde theils nach der Reimer-Tiemann'schen Synthese dargestellt, theils von Kahlbaum bezogen.

² Es wurde versucht, den bei dieser Gelegenheit gebildeten Körper zu fassen, was aber mit Schwierigkeiten verbunden ist. Trägt man in Salicylaldehyd concentrirte Pottaschelösung ein, so erstarrt er plötzlich zu einer festen Masse von gelblichweißen Krystallblättchen; dieselben sind in Wasser

fällt fast sofort in gelben Krystallen aus, die beim Schütteln zu einem unbeweglichen Breie erstarren, der die Flüssigkeit ganz einschließt, so dass das Gefäß mit einer festen Masse erfüllt zu sein scheint. Wird das Schütteln aber etwa acht Tage lang fortgesetzt, so trennen sich zwei Schichten: über der Pottaschelösung schwimmt eine teigartige Masse, das mit Krystallen vermischte Condensationsproduct.

Setzt man zu diesem Äther zu, so fallen gelblichweiße, fettig glänzende Tafeln von der Zusammensetzung $\text{KC}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ aus, die in feuchtem Zustande an der Luft schwarz werden.¹ Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, um sie von der Pottasche zu befreien, hierauf über Chlorcalcium getrocknet.

Versucht man jetzt, den Äther im Wasserbade abzudestillieren, so zerfällt das entstandene Product in seine Componenten; daher wird der Äther im Vacuum abdunsten gelassen. Der röthlichgelbe Rückstand wird beim längeren Stehen unter der Glocke sehr dickflüssig und zähe, erstarrt aber nicht. Wir sprechen ihn als Aldol an, dem höchstwahrscheinlich die Constitution



zukommt.

Das Product besitzt phenolartigen Geruch; es ist schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig. Ammoniakalische Silberlösung wird reducirt. Ein Bromadditionsversuch (Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff) bewies, dass eine gesättigte Verbindung vorlag.

und Alkohol sehr leicht, in Äther, Benzol, Chloroform unlöslich. Daher wurde ein Überschuss des Aldehydes mit Pottasche behandelt, und derselbe vom Reactionsproduct mit Äther gewegewaschen. Die zwischen Filtrierpapier abgepressten Krystalle zeigten aber, auf die Wage gebracht, stetigen Gewichtsverlust. Der Körper wurde daher nochmals dargestellt und nach möglichst rascher Durchführung der Reinigung in einem gut verschlossenen Gläschen gewogen; die Kaliumbestimmung ergab aber für die zu erwartenden Fälle ein zu großes Resultat. Offenbar hatte anhaftende Pottasche das Reactionsproduct verunreinigt.

¹ Michael, Am. chem. Journal, I, 309.

Der Versuch, den Körper im Vacuum zu destillieren, zeigte, dass er bei höherer Temperatur in die Aldehyde zerfällt. Mit Kohlensäure-Äthergemisch abgekühlt, erstarrte er zu einer mit Sprüngen durchzogenen glasigen Masse.

Um das Rohproduct für die Analyse zu reinigen, wurde es wieder in Äther gelöst und dieser wieder abdunsten gelassen. Wiederholt man dies öfter, so resultiert ein reineres, fast ungefärbtes Product.

0.1383 g Substanz gaben 0.3391 g CO_2 und 0.0939 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$</u>	<u>Gefunden</u>
C	68.04	66.87
H	7.21	7.52

Condensation von Salicylaldehyd und Isobutyraldehyd mit concentrirter Salzsäure.

Da, wie oben beschrieben, bei der Condensation mit Pottasche immer ein Theil des Salicylaldehydes durch die Bildung der Kaliumverbindung für die Reaction verloren geht, ist die Möglichkeit gegeben, dass der dieser Verlustmenge entsprechende Theil des Isobutyraldehydes sich zum Isobutyraldol condensiert. In der That scheinen die Analysen jenes Productes, die stets einen Überschuss an Wasserstoff und erheblichen Mangel an Kohlenstoff ergaben, einen solchen Schluss zu gestatten.

Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, wurde zu dem in der doppelten Gewichtsmenge Eisessig gelösten Gemische äquimolecularer Mengen der Aldehyde etwa ein Zwanzigstel des Volumens concentrirte Salzsäure als Condensationsmittel zugefügt. Nach mehrtägigem Stehen wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisiert und nach Wasserzusatz das Reactionsproduct mit Äther ausgezogen.

Als der Äther im Vacuum abgedunstet war, blieb ein dem früher beschriebenen ähnliches Product zurück, das aber viel deutlicher einen Stich in das Roth zeigte, das für mit Oxy-

benzaldehydharzen verunreinigte Körper oftmals charakteristisch ist.

Die Substanz erwies sich als chlorfrei und zeigte die oben beschriebenen Eigenschaften des mit Pottasche erhaltenen Condensationsproductes.

0.1820 g Substanz gaben 0.4454 g CO₂ und 0.1190 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₁H₁₄O₃</u>	<u>Gefunden</u>
C	68.04	66.60
H	7.21	7.12

Diese Zahlen lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dass ein kleiner Theil des Körpers acetyliert worden war.

Darstellung des Oxims.

5 g Aldol wurden in 50procentigem Alkohol gelöst, und die entsprechenden Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Molecül) und Soda (1/2 Molecül) zugefügt. Nach 24 Stunden wurde das ausgeschiedene Chlornatrium abfiltriert, nach weiteren 24 Stunden Wasser zugesetzt und das Reactionsproduct mit Äther ausgezogen. Als dieser im Vacuum abgedunstet war, blieb ein dickflüssiger, hellgelber Rückstand zurück, der aber kaum einen charakteristischen Oximgeruch zeigt, sondern wie das Aldol phenolartig riecht.

0.1595 g Substanz gaben 0.3772 g CO₂ und 0.1064 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₁H₁₅O₂N</u>	<u>Gefunden</u>
C	63.16	64.01
H	7.18	7.18
N	6.25	5.67 (Nach Dumas.)

Reductionsversuche.

a) Mit Aluminiumamalgam.

Ein Versuch, das in wässrigem Alkohol gelöste Aldol mit Aluminiumamalgam zu reducieren, ergab, dass es von diesem Mittel nicht angegriffen wird.

Daher verwendeten wir bei einem weiteren Versuche $1\frac{1}{2}$ procentiges Natriumamalgam als Reductionsmittel.

b) Mit Natriumamalgam.

In die wässerig-alkoholische Lösung von 25 g Aldol wurde das Reductionsmittel in kleinen Partien langsam eingetragen und das entstandene Natriumhydroxyd gleichzeitig mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Nach Beendigung der Reaction wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgezogen und, nachdem dieser wieder entfernt worden war, im Vacuum (14 mm) destilliert. Hierbei verflüchtigte sich zunächst Isobutyraldehyd; bei 86 bis 89° gieng eine Fraction über, die als Salicylaldehyd erkannt wurde; bei höherer Temperatur (angefangen von 110°) destillierte eine geringe Menge einer hellen Flüssigkeit über, die keinen constanten Siedepunkt zeigte und stark schäumte.

Es wurde versucht, diese Fraction nochmals zu destillieren, ohne dass es jedoch gelang, ein einheitliches Product aufzufassen. Eine Analyse ergab Zahlen, die mit keinem der zu erwartenden Körper in Übereinstimmung gebracht werden können. Von weiteren Reductionsversuchen wurde daher abgesehen.

Oxydationsversuche.

a) Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

In der Hoffnung, die dem Aldol entsprechende Oxysäure von der Constitution $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ zu erhalten, wurde ein Oxydationsversuch mit Kaliumpermanganat nach der von Zeisel¹ vorgeschlagenen Methode vorgenommen.

Zu 25 g in 400 cm³ Pyridin² gelöstem Aldol wurde die entsprechende Menge Chamäleonlösung (13.6 g KMnO₄ in

¹ Monatshefte für Chemie, 1899, S. 628.

² Das käufliche »reine« Pyridin war mit 5% seines Gewichtes Kaliumpermanganat am Rückflusskühler erhitzt worden, bis kein Braunstein mehr abgeschieden wurde; hierauf wurde fractioniert. Zur Verwendung gelangte nur die Fraction von 114 bis 116° (etwa 20% des käuflichen Productes).

150 cm^3 Wasser) unter stetigem Umschütteln langsam zutropfen gelassen. Schon nach kurzer Zeit begann sich Braunstein auszuscheiden; nach beendigter Einwirkung wurde von demselben abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen.

Das Filtrat wurde, um Pyridin, Alkohol und vielleicht entstandene flüchtige Oxydationsproducte zu entfernen, am Wasserbade unter vermindertem Drucke erwärmt und, indem von Zeit zu Zeit Wasser zugesetzt wurde, so lange abdestilliert, bis der Pyridingeruch verschwunden war. Als zum Schlusse bereits größtentheils reiner Wasserdampf übergieng, zeigten sich ganz geringe Mengen eines krystallinischen Körpers im Destillate. Bei der ganzen Operation war das Wasserbad nicht über 50° erwärmt worden.

Zur Übersichtlichkeit möge der Rückstand mit *A*, das Destillat mit *B* bezeichnet werden.

A, welches basische Reaction zeigte, wurde zunächst alkalisch ausgeäthert (der ätherische Auszug *a*), hierauf der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wieder ausgeäthert (*b*).

In *a* war etwa ein Drittel des verwendeten Aldols gelöst, das nicht angegriffen worden war.

b enthielt mit Harzen verunreinigte Salicylsäure; sie wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt und durch den Schmelzpunkt identificiert. •

In *B* wurde zunächst das Pyridin mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, dann wurde mit Äther ausgezogen (*c*), hierauf der Rückstand angesäuert und dieser wieder ausgeäthert (*d*).

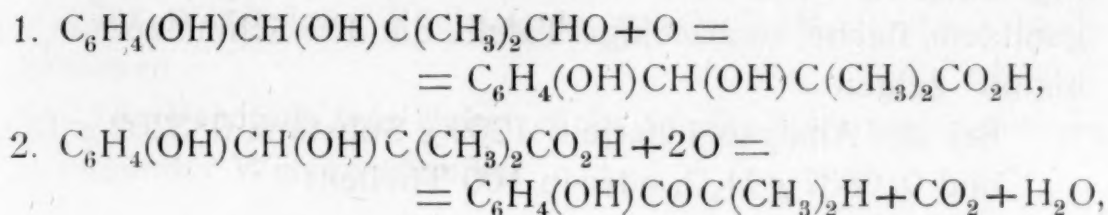
c. Nachdem der Äther abdestilliert worden war, hinterblieb eine braune harzige Masse, aus der der oben genannte feste Körper auch nach längerem Stehen nicht auskrystallisierte, daher wurde nochmals mit Wasserdampf destilliert. Hierbei giengen in viel Wasser löslicher Salicylaldehyd und jener unlösliche feste Körper über.

d erwies sich als ätherische Lösung von Isobuttersäure (in ganz geringer Menge).

Ein verhältnismäßig großer Theil des Aldols war also nicht angegriffen worden, und statt der erwarteten Oxysäure

fanden sich die Säuren, die den aldolbildenden Aldehyden entsprechen.

Es blieb die Frage, welcher Reaction der in Wasser und Alkalien unlösliche feste Körper seine Entstehung verdankte. Da es nicht unwahrscheinlich schien, dass die Oxydation vielleicht theilweise im Sinne folgender Gleichungen verlaufen sei:



wurde ein weiterer Oxydationsversuch in der Absicht vorgenommen, dieses Keton direct aus dem Aldol darzustellen, ohne die vielleicht weniger beständige Oxysäure zu fassen.

b) Mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

In $2\frac{1}{2}$ l Wasser, das mit der dem zu verwendenden Kaliumpermanganat entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt war, wurden 15 g Aldol suspendiert. In die energisch durchgerührte Flüssigkeit tropfte die Chamäleonlösung langsam zu. Nach beendigter Einwirkung wurde der ausgeschiedene Braunstein in der eben hinreichenden Menge von schwefeliger Säure aufgelöst, die Flüssigkeit mit Soda neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert; doch giengen nur ganz geringe Mengen eines krystallinischen Körpers über, der dem bei der ersten Oxydation erhaltenen dem Schmelzpunkte nach entsprach.

Es wurde daher ein Versuch mit einem anderen Oxydationsmittel, und zwar

c) mit Chromsäure

angestellt. 21 g Aldol wurden in der eben hinreichenden Menge von Eisessig gelöst, dazu wurde ebenfalls in Eisessig gelöste Chromsäure (fünfprocentig) langsam zutropfen gelassen, so zwar, dass die Temperatur nicht über 12° anstieg. Nachdem alles eingetragen war, wurde das Reactionsproduct 24 Stunden stehen gelassen, dann mit Soda neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert.

Diesmal erhielten wir eine genügende Menge des gesuchten Productes, um eine Analyse ausführen zu können, aber doch eine so überaus ungünstige Ausbeute, dass zu einem Constitutionsnachweise nicht geschritten werden konnte.

Der Körper wurde mehrmals aus starkem Alkohol umkrystallisiert; dabei erhält man farblose, sehr regelmäßig ausgebildete, flache, sechseckige Tafeln, die den Schmelzpunkt 64 bis 66° zeigen

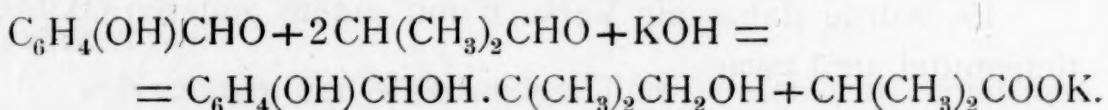
Bei der Analyse lieferte 0·1209 g Substanz 0·3202 g CO₂ und 0·0837 g H₂O, oder in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₂
C	72·71	73·17
H	7·65	7·13
O	—	29·70
		100%

Die gefundenen Zahlen scheinen die Annahme zu erlauben, dass thatsächlich *o*-Isopropyloxyphenon vorlag, womit ein weiterer Beweis für die Bildung des Aldols erbracht wäre.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Salicylaldehyd und Isobutyraldehyd.

Es war nun von Interesse, wie alkoholisches Kali auf das Gemisch der Aldehyde einwirkte, ob es möglich wäre, eine Reaction im folgenden Sinne zu erzielen:

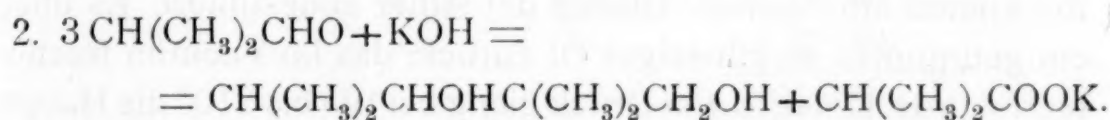
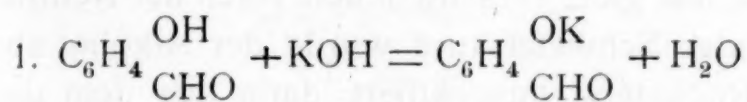


In das Gemisch von 10 g Salicylaldehyd und 12 g Isobutyraldehyd wurde unter Kühlung die berechnete Menge von 6½ procentigem alkoholischen Kali allmählich eingetragen. Sogleich fiel ein gelber Niederschlag von Salicylaldehydkalium aus, worauf bis zur Lösung verdünnter Weingeist zugesetzt wurde. Nach 12 Stunden Stehens wurde mit Kohlensäure neutralisiert, vom Kaliumcarbonat abfiltriert und der Alkohol abdestilliert. Das Destillat zeigte deutlichen Geruch nach Isobutyraldehyd.

Der Rückstand wurde nach Wasserzusatz mit Äther erschöpft. Nachdem der Äther von der getrockneten Lösung wieder abdestilliert war, wurde der Rückstand im Vacuum fractioniert; dabei gieng zuerst Salicylaldehyd über, eine höher siedende Partie erwies sich als das von Fossek¹ erhaltene Glycol von der Constitution $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Im wässerigen Rückstande wurde Isobuttersäure nachgewiesen.

Die Reaction war daher nicht in der erwarteten, sondern in folgender Weise verlaufen:



Das alkoholische Kali hatte also, nachdem Salicylaldehyd-kali gebildet worden war, nur auf den Isobutyraldehyd condensierend eingewirkt.

Um der Condensationsreaction kein Kali zu entziehen, wurden daher bei den nächsten Versuchen 2 Molecüle davon zugesetzt, mit der Erwartung, dass das gebildete Salicylaldehydkalium mit Isobutyraldehyd reagieren werde. Indessen bestätigte sich diese Vermuthung nicht; es wurde nur Glycol aus Isobutyraldehyd gebildet, während sich der Salicylaldehyd an der Reaction nicht betheiligte, nachdem er einmal die Kaliumverbindung gebildet hatte.

Verschiedene Abänderungen der Versuchsbedingungen, die Concentration der Kalilösung, ferner Temperatur- und Druckverhältnisse betreffend, lieferten keine wesentlich anderen Resultate.

Nach diesen Ergebnissen erschien es nicht belanglos, zu erkennen, inwieferne etwa der phenolartige Charakter der Hydroxylgruppe im Salicylaldehydmolecül oder aber vielleicht

¹ Monatshefte für Chemie, 1883, S. 664.

die *o*-Stellung der Aldehydgruppe zu ihr die Reaction hindere. Daher wurde der Aldehyd des Phenolcharakters beraubt und

die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Äthyl- und Methyläther des Salicylaldehydes und Isobutyraldehyd

untersucht. In das Gemisch von 15 g Äthylsalicylaldehyd¹ und 14.4 g Isobutyraldehyd wurde die entsprechende Menge von alkoholischem Kali (6½ procentig) allmählich eingebracht, wobei sich die Flüssigkeit erwärmte. Bei 18stündigem Stehen hatte sich das Reactionsproduct etwas gebräunt, der Geruch nach Isobutyraldehyd war fast ganz verschwunden. Nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand ausgeäthert, dann aus dem getrockneten ätherischen Auszug der Äther abdestilliert. Es blieb ein gebräuntes dickflüssiges Öl zurück, das im Vacuum fractioniert wurde. Unter 16 mm Druck gieng bei 195 bis 210° die Hauptmenge als schwach gelbes, zähflüssiges Product über. Dasselbe wurde nochmals destilliert und zeigte jetzt den Siedepunkt von 203 bis 205°; die mittlere Fraction des constantsiedenden Theiles wurde der Analyse unterzogen. Hiebei lieferten:

0.1659 g Substanz gaben 0.4253 g CO₂ und 0.1272 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₃ H ₂₀ O ³
C	69.85	70.08
H	8.50	8.92
O	—	21.00
		100 %

¹ Zur Darstellung des Äthers wurde zur berechneten Menge von alkoholischem Kali (zehnprocentig) unter Rückflusskühlung allmählich das Gemisch von Salicylaldehyd und Jodalkyl (5% Überschuss) zugefügt und bis zur neutralen Reaction erhitzt, dann nach Wasserzusatz ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung wird der zum geringen Theile nicht in Reaction getretene Salicylaldehyd durch Ausschütteln mit verdünnter Kalilauge sorgfältig entfernt, hierauf mit Wasser nachgewaschen und mit Chlorealcium getrocknet. Nachdem der Äther abgedunstet ist, ergibt die Destillation im Vacuum ein reines farbloses Product (vergl. Löw, Monatshefte für Chemie, 1891, S. 395).

Der parallele Versuch wurde auch mit dem Methyläther des Salicylaldehydes durchgeführt.

Die entsprechende Fraction gieng bei 182 bis 190° über, konnte aber trotz viermaligen Fractionierens nicht sehr rein erhalten werden. Zur Verbrennung wurde die mittlere Fraction vom Siedepunkte 185 bis 186° verwendet.

- I. 0·1721 g Substanz gaben 0·4275 g CO₂ und 0·1324 g H₂O.
 II. 0·1703 g Substanz gaben 0·4239 g CO₂ und 0·1304 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₁₂ H ₁₈ O ₃
C	67·87	67·75	68·55
H	8·55	8·51	8·56
O	—	—	22·89
			100 %

Bei der Methoxylbestimmung nach Herzig-Zeisel lieferte 0·2017 g Substanz 0·1922 g ÄgJ.

In 100 Theilen gefunden 6·11%, berechnet 7·14%.

Bei beiden Versuchen war nach dem Abdestillieren des Alkohols im wässerigen Rückstande Isobuttersäure nachgewiesen worden.

Die beiden erhaltenen Producte sind einander ganz ähnlich und zeigen gleiches Verhalten. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Äther und den anderen üblichen organischen Solventien, ziemlich schwer löslich in Wasser. Mit Eisenchlorid geben sie keine Färbung.

Zum Constitutionsnachweis wurden

die Diacetate

nach der gewöhnlichen Weise dargestellt. 5 g Substanz wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und frisch geglühtem Natriumacetat zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt, hierauf das Reactionsproduct mit viel Wasser versetzt und, nach Neutralisation der Essigsäure mit Soda, ausgeäthert. Nachdem der Äther von der getrockneten Lösung abdestilliert war, hinterblieb ein fast farbloser Rückstand.

Das Äthylderivat zeigte bei der Destillation im Vacuum (bei 17 mm Druck) den Siedepunkt 192 bis 193°, das Methyl-derivat (18 mm) 187°.

Beide Körper sind einander vollkommen ähnlich; sie sind farblose Öle und viel dünnflüssiger als die entsprechenden Glycole. Die Analysen ergaben:

Äthylderivat: 0.1894 g Substanz gaben 0.4566 g CO₂ und 0.1314 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₂₄ O ₅
C.....	65.76	66.23
H.....	7.71	7.75
O	—	26.02
		100 %

Methylderivat: 0.1758 g Substanz gaben 0.4201 g CO₂ und 0.1174 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₂₂ O ₅
C.....	65.16	65.30
H.....	7.43	7.48
O	—	27.22
		100 %

Damit scheint uns der Beweis erbracht zu sein, dass die Glycole C₆H₄ $\begin{cases} \text{OR(1)} \\ \text{CHOHC(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH (2)} \end{cases}$ vorlagen. — Versuche, die Dibenzoate darzustellen, misslangen.

Wie zu erwarten, war es also nur der phenolartige Charakter des Salicylaldehydes gewesen, der die Condensation hinderte. Um aber einen weiteren Beweis zu liefern, dass die Orthostellung einen maßgebenden Einfluss nicht ausübe, wurde noch

die Einwirkung von alkoholischem Kali auf *o*-Nitrobenzaldehyd und Isobutyraldehyd

untersucht. Das Gemisch von 6.2 g Isobutyraldehyd und 20 g *o*-Nitrobenzaldehyd¹ wurde mit Alkohol versetzt, bis aller Nitrobenzaldehyd gelöst war, dann allmählich die berechnete Menge von 6½ procentigem alkoholischen Kali eingetragen. Nach 12 Stunden war der Geruch nach Isobutyraldehyd verschwunden, zugleich hatte sich die Flüssigkeit ziemlich stark gebräunt; es wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, hierauf der Alkohol abdestilliert und der Rückstand (A) nach Wasserzusatz ausgeäthert. Nachdem vom getrockneten Auszug der Äther wieder abdestilliert war, hinterblieb eine aromatisch riechende, schwarz gefärbte, dickliche Masse, die nach 1½ Monaten zum Theile zu derben Krystallen erstarrte. Es wurde nun auf verschiedene Art versucht, diese Krystalle zu reinigen, doch ergab sich die Schwierigkeit, dass die Verunreinigungen in fast allen Lösungsmitteln dieselbe Löslichkeit besaßen wie die Substanz. Schließlich gelang es, mit Hilfe von Toluol ein reineres Product zu erhalten. Der Krystallbrei wurde auf Thonteller aufgestrichen und hier oftmals mit dem Lösungsmittel verrieben. Dann wurde das reinere Product etwa zwanzigmal aus demselben Solvens von heiß auf kalt umkrystallisiert. Schließlich wurden derbe, gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkte 75° erhalten. Da sich die Substanz als lichtempfindlich erwies, wurde unter Lichtabschluss gearbeitet.

Der oben mit A bezeichnete wässrige Rückstand wurde nach der Ausätherung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, dann mit Wasserdampf destilliert. Im Destillate wurde Isobuttersäure (durch das Silbersalz) und eine gang geringe Menge von *o*-Nitrobenzoesäure (durch den Schmelzpunkt) nachgewiesen.

Da die Reinigungsversuche der Krystalle mit großen Substanzverlusten verbunden waren, konnten Derivate des erhaltenen Körpers nicht dargestellt werden. Wir mussten uns daher mit der Analyse begnügen.

¹ Bezogen von Kahlbaum.

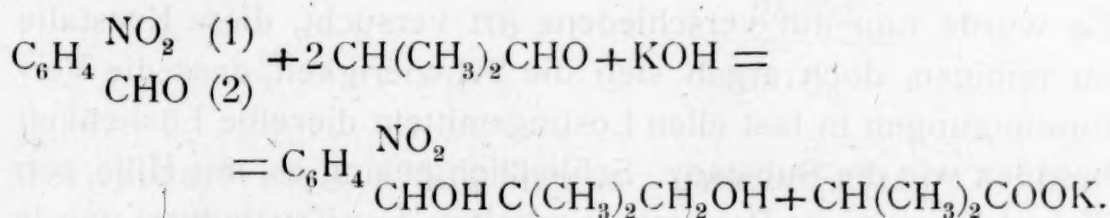
0·1325 g Substanz gaben 0·2841 g CO₂ und 0·0777 g H₂O.

0·2100 g Substanz gaben 0·0134 g N = 11·5 cm³ (456 mm, 16°).

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₁ H ₁₅ NO ₄
C	58·48	58·67
H	6·75	6·67
N	6·36	6·22
O	—	28·44
		100 %

Diese Zahlen in Verbindung mit dem Nachweise der Isobuttersäure erlauben wohl den Analogieschluss, dass die Reaction, wie erwartet, in folgendem Sinne verlaufen war:



Die Bildung dieses Glycols ist wohl ein weiterer Beweis für die Berechtigung der Vermuthung, dass nur der Phenolcharakter des Salicylaldehydes das Zustandekommen der Reaction verhindert habe.

Die Einwirkung von Kaliumcarbonat auf alkylierten *o*-Oxybenzaldehyd und Isobutyraldehyd.

Die Versuche wurden mit dem Äthylderivat des Salicylaldehydes durchgeführt.

Zum Aldehydgemische (je ein Molecül) wurde ein gleiches Volum starker Pottaschelösung zugefügt; dabei erwärmte sich die Flüssigkeit kaum. Nach drei Tagen Schüttelns zeigte sich eine Contraction der Aldehydschichte, zugleich wurde sie zäher. Nach weiteren 24 Stunden war die Reaction beendet. Wurde gesättigte Pottaschelösung verwendet, so trat die Reaction, allerdings unter schwacher Bräunung bereits nach 18 Stunden ein. Das Reactionsproduct wurde alsdann in Äther aufgenommen, von der Pottascheschichte im Scheidetrichter getrennt und mit

Wasser nachgewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet. Der ätherische Auszug wurde dann ins Vacuum gebracht, bis der Äther abgedunstet war. Bei längerem Stehen erstarrte der Rückstand zum Theile zu pulverigem, weißen Krystallmehl. Durch Waschen mit Eisessig wurde es vom anhaftenden Öle getrennt und zur Analyse aus Aceton umkrystallisiert.

0·1853 g Substanz gaben 0·4902 g CO₂ und 0·1497 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₈ O ₃
C	70·67	70·27
H	8·07	8·11
O	—	21·62
		100 %

Das feste Aldol hat geringes specifisches Gewicht, ist leicht löslich in Chloroform, weniger in Aceton und Äther, fast unlöslich in Alkohol und den übrigen gangbaren Solventien. Es schmilzt unter Zersetzung bei 190 bis 193°.

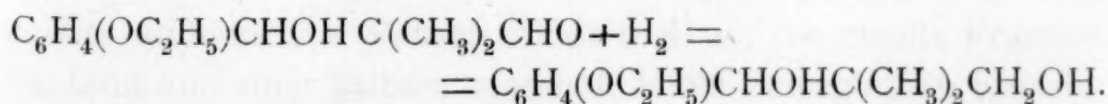
Eine Raoult-Beckmann'sche Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedemethode ergab folgende Daten:

Lösungsmittel: Äthylenbromid. $K = 6320$.

Gewicht des Lösungsmittels	Eingebrachte Substanz in Gramm	Beobachtete Erhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht
46·92	0·1288	0·07°	250	222
46·92	0·3578	0·20°	240	—

Reduction des Aldols.

Zum Constitutionsnachweis wurde das Aldol reduciert; es stand zu erwarten, dass das Glycol erhalten werde:



Das Aldol wurde in Weingeist gelöst, als Reductionsmittel diente Aluminiumamalgam. Nach beendigter Einwirkung wurde

von der ausgeschiedenen Thonerde abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen, hierauf der Alkohol abdestilliert, der Rückstand nach Wasserzusatz ausgeäthert und vom getrockneten Auszug der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vacuum fractioniert. Es ergab sich, dass ein großer Theil des Aldols nicht angegriffen worden war; eine kleine Partie jedoch destillierte unzersetzt über, sie zeigte den richtigen Siedepunkt des Glycols (bei 14 mm Druck 198°). Nach nochmaliger Destillation wurde sie analysiert.

0.1511 g Substanz gaben 0.3872 g CO₂ und 0.1088 g HO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₃ H ₂₀ O ₃
C	69.90	70.08
H	9.00	8.92
O	—	21.00
		100 %

Es lag also das Glycol vor, womit der Constitutionsbeweis für das Aldol geliefert ist.

Es bleibt uns noch die angenehme Pflicht, unserem verehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben, für das Wohlwollen und die Liebenswürdigkeit zu danken, mit der er uns unterstützt hat. Ebenso sind wir Herrn Dr. Pomeranz und dem vor kurzen verstorbenen Dr. L. Kohn für viele Rathschläge zu Dank verpflichtet.

Über Einwirkung von Aldol und Crotonaldehyd auf Phenylhydrazin

von

Giovanni Battista Trener.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Adolf Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. November 1900.)

Frisch bereitetes Aldol und Phenylhydrazin wurden im Moleculargewichtsverhältnisse direct zusammengemischt. Starke Erwärmung (60 bis 70°) und Wasserabspaltung trat sofort ein.

Die Mischung wurde zuerst in Äther aufgelöst, die Lösung sorgfältig mit Kaliumcarbonat getrocknet und, nachdem die Hauptmenge des Äthers im Wasserbade abdestilliert worden war, entfernte man auch die letzten Spuren des Lösungsmittels, indem das ölige Product in dem vorbereiteten Fractionierdestillationsapparate unter vermindertem Drucke und schließlich unter 16 *mm* Vacuum zwei Tage lang, zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 25 bis 30° stehen gelassen wurde. So wurde das nachtheilige Blasenwerfen bei der Destillation vermieden. Nun schritt man zur fractionierten Destillation unter einem 16 bis 18 *mm*-Druck. Die Temperatur stieg sehr rasch bis zu 130°, worauf sie für lange Zeit constant blieb; dabei war aber eine sorgfältige Regulierung der Temperatur des Ölbadess erforderlich.

Es wurden drei Fractionen aufgesammelt: von 30 bis 130°, von 130 bis 131° und schließlich von 131 bis 160°; die erste, aus bloß einem Paar Tropfen bestehende Fraction war wohl nichts anderes als Wasser, Aldol u. s. w.; die zweite Fraction bestand aus einer gelben, ziemlich leicht beweglichen Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche; die dritte war mehr röthlich gefärbt.

Die Ergebnisse einer vorläufigen Elementaranalyse der zweiten Fraction waren folgende:

Substanz0·1909 g.

	In 100 Theilen
CO ₂0·5182 g;	C : 74 ⁰ / ₀
H ₂ O0·1338 g;	H : 7·2 ⁰ / ₀ ,

die wohl für die Formel C₁₀H₁₂N₂ sprechen.

Die Fraction II wurde nun ein zweites- und ein drittesmal fractioniert, wobei immer die Fraction 130 bis 132° (unter 18 mm Druck) aufgefangen wurde.

Die Elementaranalyse des so gereinigten und im Exsiccator bis zum constanten Gewichte getrockneten Productes gab:

Substanz0·1561 g.

CO₂0·4292 g, d. i. 0·1162 g C.

H₂O0·1030 g, d. i. 0·0114 g H.

Für C₁₀H₁₂N₂ berechnete Procente: C 75·0.

H 7·5.

Gefundene Procente: C 74·3.

H 7·4.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas gab:

Substanz 0·1576 g.

	Gefunden	Berechnet
N = 21·49 cm ³ = 0·0270 g;	17·3 ⁰ / ₀	17·5 ⁰ / ₀

Die dritte Fraction wurde ebenfalls verbrannt und gab folgende Resultate:

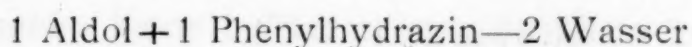
Substanz0·1601 g.

	In 100 Theilen
CO ₂0·4249 g, d. i. 0·1177 g C;	73·8 ⁰ / ₀
H ₂ O0·1145 g, d. i. 0·1272 g H;	7·7 ⁰ / ₀

Im Destillierkolben blieb eine reichliche Menge von braunem, nach Erkalten sprödem Harze zurück, von welcher die höher siedende Fraction getrennt werden musste.

Dieses Harz, den bekannten Aldehydharzen analog, ist in concentrirten Säuren, in Äther und Alkohol löslich.

Die Ausbeute war, wie gesagt, für die drei Fractionen sehr verschieden; die erste war eine verschwindend kleine, die zweite etwa 40 bis 50%, die dritte kaum 10%. Für weitere Versuche wurde nur die Fraction 130 bis 132° benützt, deren Product als:



aufzufassen ist.

Der reine Körper ist ein schwachgelbliches Öl; in Wasser ist er vollkommen unlöslich, leicht löslich dagegen in Benzol, Äther, Alkohol, Chloroform und Eisessig.

Gegen Kali ist das Öl auch beim Kochen unveränderlich, an der Luft wird es bald röthlich bis rothbraun, nur in zugeschmolzenen Kugeln erhält sich die ursprüngliche schöne gelbliche Färbung. Alle Versuche, den Körper im krystallinischen Zustande zu erhalten, haben versagt.

Auf andere Weise war es aber möglich, einen Körper, der wahrscheinlich als eine polymere Modification der Base zu betrachten ist, als festes leichtes Pulver zu erhalten.

Gleiche Molecüle Aldol und Phenylhydrazin wurden unter Abkühlung zusammengemischt; Wasser spaltete sich ebenfalls ab. Nach fünf Wochen wurde die Masse, die unterdessen vollkommen verharzt und erstarrt war, mit Alkohol behandelt; die Harze lösen sich leicht auf, ein leichtes hellgelbes Pulver bleibt zurück. Das Pulver, durch Absaugen, Digerieren und Nachwaschen mit Alkohol von den Harzen vollkommen befreit, wurde im Vacuum getrocknet und verbrannt.

Substanz 0.2035 g.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2$
H ₂ O 0.1393 g;	H = 7.6%	7.5%
CO ₂ 0.5576 g;	C = 74.7%	75%.

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

Substanz . . . 0.2422 g.

N 39 cm³ = 0.0421 g N = 17.5%.

Das gelbe, leichte, geschmack- und geruchlose, bei 157° schmelzende Pulver ist auffälligerweise in Alkohol und Äther vollkommen unlöslich; bei einem Drucke von 18 mm im Ölbade erhitzt, geht es als eine röthliche Flüssigkeit bei der Temperatur von 130° über, die, wie die Elementaranalyse gezeigt hat, der Formel $C_{10}H_{12}N_2$ entspricht; offenbar hat man hier einen Dissoziationsvorgang vor sich.

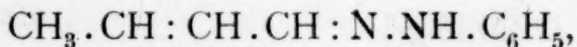
Substanz0.2138 g.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$
CO ₂0.5820 g;	C = 74.2%	75%
H ₂ O0.1423 g;	H = 7.4%	7.5%.

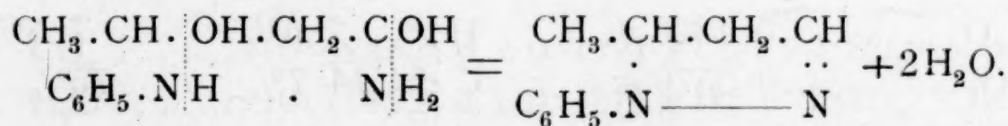
Beide Producte, das flüssige und das feste, entstehen also aus 1 Molecül Aldol+ 1 Molecül Phenylhydrazin durch Abspaltung von 2 Molecülen Wasser.

Um den richtigen Gang der Reaction zu kennen, war es nicht ohne Interesse, zu wissen, ob die 2 Molecüle Wasser gleichzeitig, schon am Anfange, sich abspalten oder eines davon erst später beim Fractionieren. In der That bemerkt man bei der fractionierten Destillation keine Wasserabspaltung, und wenn einige Gramm Aldol und Phenylhydrazin im Verhältnisse von 1 Molecül zu 1 Molecül langsam zusammengebracht, dann sorgfältig mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet werden, so lässt sich aus der gemessenen Chlorcalciumlösung ziemlich genau quantitativ berechnen, dass man wirklich 2 Molecüle Wasser vor sich habe.

Die Constitutionsformel des flüssigen Productes wäre also entweder



oder die geschlossene Kette nach der Gleichung:

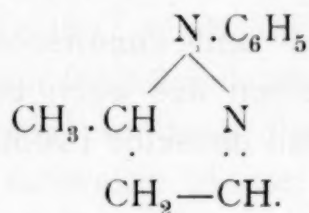


Zu Gunsten der geschlossenen Kette sprechen die große Beständigkeit der Base und die charakteristische Pyrazolin-reaction. Um die Beständigkeit der Base zu prüfen, wurde

dieselbe mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler sechs Stunden lang erhitzt, wobei kein Geruch von Crotonaldehyd, noch von anderen Körpern wahrnehmbar wurde. Über die Pyrazolinreaction siehe unten.

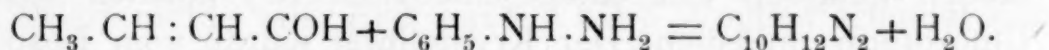
Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn¹ gab den Wert 161 (berechnet 160). Einige Moleculargewichtsbestimmungen des festen Productes nach mehreren Methoden haben keine befriedigenden Resultate gegeben; die Dissociationsfähigkeit der Base spielt hier gewiss eine Rolle.

Die flüssige Base wäre also als ein Pyrazolinderivat aufzufassen, und zwar als 1-Phenyl-5-Methylpyrazolin:



In der Literatur ist eine Base 1-Phenyl-3-Methylpyrazolin von L. Knorr und Duden² bereits bekannt, welche, gleichwie die meine, in reinem Zustande Fehling'sche Lösung nicht reducirt; die rohen Basen aber zeigen starke, reducierende Eigenschaften.

Condensation von Crotonaldehyd und Phenylhydrazin.



Der Versuch wurde in derselben Weise, wie oben beim Aldol und Phenylhydrazin beschrieben wurde, ausgeführt.

Nach Moleculargewichtsverhältnis wurden die zwei Körper zusammengemischt; die Mischung erwärmte sich unter Wasserabspaltung sehr rasch (68°).

Die ätherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther zuerst im Wasserbade, dann im Vacuum abgedampft, und das dicke Öl unter 18 mm Druck im Ölbade fractioniert.

Der Gang der Desillation war derselbe wie beim Aldol und Phenylhydrazin. Die Fraction 130 bis 131° wurde nochmals

¹ Monatshefte für Chemie, 1899, S. 505.

² Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 26. Jahrg., Bd. I, 1893, S. 106 bis 108.

fractioniert, bis zum constanten Gewichte getrocknet und der Analyse unterworfen.

Substanz0.2042 g.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2$
CO ₂0.5615 g;	C = 75.0%	75%
H ₂ O0.1368 g;	H = 7.45%	7.5%

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab:

Substanz 0.1054 g.

	Berechnet
N = 0.0181 g (15.55 cm ³) = 17.25%;	17.5%

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Base sind genau dieselben des oben beschriebenen Körpers. Crotonaldehyd liefert also dasselbe Product wie Aldol.

Methylphenylpyrazolindibromid.

Da reines Brom auf das Methylphenylpyrazolin zu heftig einwirkt, wurde die Base in reinem Chloroform gelöst, und unter starker Abkühlung auf ein Molecül der Base 2 Br langsam zugegeben.

Die Lösung wurde einen Tag lang an einem kühlen Orte stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Kryställchen sind in Chloroform unlöslich. Der Krystallbrei wurde vom Lösungsmittel durch Absaugen getrennt, und die zurückgebliebene feste Masse mit möglichst wenig Chloroform nachgewaschen und auf Thonplatten gestrichen. Diese Operation wurde solange wiederholt, bis die zuerst dunkelgrün gefärbte Krystallmasse vollkommen weiß wurde. Für die Analyse wurde das Product noch aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 30—40% der Theorie. Die entstandene Verbindung scheint ein Additionsproduct zu sein, da bei der Reaction kein Bromwasserstoff sich entwickelt hat.

Eine Halogenbestimmung nach Carius gab:

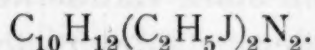
Substanz0.2400 g.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2Br_2$
AgBr0.2665 g;	Br = 49.3%	49.0%

Das Methylphenylpyrazolindibromid schmilzt bei 198°, ist beim Tageslichte ziemlich leicht zersetzbar; röthliche Färbung tritt ein; es ist leicht löslich in Alkohol, in heißem Wasser, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Eisessig.

Von concentrirten Säuren wird es stark angegriffen und aufgelöst; die Lösung bekommt eine schöne röthliche Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser gleich verschwindet,

Jodäthyladditionsproduct.



Jodäthyl reagiert in der Wärme auf die Base sehr stark ein. Wenn man $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$ im Verhältnisse von 2 Moleculen zu 1 Molecül am Rückflusskühler gelinde erwärmt, tritt die Reaction sehr heftig ein, und die Flüssigkeit verwandelt sich sofort in eine schwarze Masse, die spärliche Krystalle enthält. Durch wiederholtes Absaugen und Umkrystallisieren wurde ein weißes krystallinisches Pulver isolirt, das einen abnorm hohen Gehalt von Jod (88%) enthielt.

Viel ruhiger, aber auch außerordentlich langsam reagieren beide Körper in der Kälte. Es bildet sich zuerst nach einigen Tagen ein dickes, consistentes Öl; keine Spur von Krystallen ist zu bemerken, auch aus einer alkoholischen Lösung krystallisiert nichts aus. Erst nach 2 bis 3 Wochen scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus.

Da dieses in Chloroform unlöslich, das harzige Product dagegen sehr leicht löslich ist, bot nunmehr die Reinigung keine Schwierigkeit. Die rohe, durch Absaugen erhaltene krystallinische Masse wurde mit Chloroform sorgfältig nachgespült, bis sie vollkommen weiß wurde. Das krystallinische Pulver wurde darnach im Vacuum getrocknet und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert.

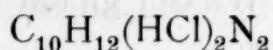
Die Halogenbestimmung nach Carius gab folgende Resultate:

Substanz ... 0.1450 g.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{J})_2\text{N}_2$
AgJ 0.1451 g;	J = 54%	53.8%

Das Jodäthyladditionsproduct ist vollkommen weiß, färbt sich aber am Lichte bald violett; bei 230° zersetzt es sich ohne zu schmelzen, indem sich violette Dämpfe von Jod entwickeln.

Phenylmethylpyrazolinchlorhydrat.



Die Base wurde mit stark verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler einige Stunden gelinde erwärmt. Das Phenylmethylpyrazolin löst sich allmählich auf, die Hauptmenge aber bleibt als harziger Rückstand zurück. Die rothbraune Lösung wurde abfiltriert, im Vacuum über festem Kali abgedampft und solange, bis der Geruch von Salzsäure ganz verschwunden war, getrocknet. Die braune Masse wurde in Alkohol aufgelöst, im Vacuum abgedampft, und der fast trockene Rückstand auf eine Thonplatte gestrichen und wiederum in Alkohol aufgelöst.

Die alkoholische Lösung von dem so gereinigten Producte wurde am Rückflusskühler mit Thierkohle erhitzt, bis vollkommene Entfärbung eintrat. Ein neuer Zusatz von frischer Thierkohle ist manchmal nothwendig. Die wasserhelle Lösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft und der trockene Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisieren und Streichen auf Thonplatten in der Form von dünnen, leichten, glänzenden Plättchen rein gewonnen.

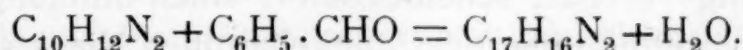
Eine Halogenbestimmung nach Carius gab folgende Zahlen:

Substanz 0.1025 g.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{HCl})_2\text{N}_2$
AgCl 0.1301 g;	Cl = 30.07%	30.4%

Die Ausbeute war infolge der Bildung von reichlichen harzigen Producten, was bei dem oben beschriebenen Verfahren unvermeidlich ist, eine äußerst geringe (etwa 5%). Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich und fällt direct aus einer Silbernitratlösung Chlorsilber aus.

Condensation von Phenylmethylpyrazolin und Benzaldehyd.



Die Base wurde mit Benzaldehyd im Molekulargewichtsverhältnisse zusammengemischt und am Rückflusskühler 1 bis 2 Stunden gelinde erwärmt. Wasser spaltet sich bald ab. Nach dem Erkalten bleibt eine braune krystallinische Masse zurück. Durch Absaugen wurde der größte Theil der Verunreinigung entfernt, und die krystallinische, aus gelben, langen Prismen bestehende Masse mehrmals auf Thonplatten gestrichen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Das so gereinigte Product wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

Substanz 0·2052 g.		Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$
CO_2 0·6079 g;	C =	82 ⁰ / ₀	82·3 ⁰ / ₀
H_2O 0·1212 g;	H =	6·6 ⁰ / ₀	6·5 ⁰ / ₀

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas gab folgende Ergebnisse:

Substanz 0·2231 g.		Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$
N = 0·0249 g;		11·5 ⁰ / ₀	11·2 ⁰ / ₀

Die Krystalle schmelzen bei 140°, sind in Chloroform und Benzol leicht löslich, in Wasser und Eisessig unlöslich.

Die Pyrazolinderivate zeigen die von Knorr¹ und Duden,² Fischer und Knoevenagel³ als für Pyrazoline charakteristisch angegebenen Reactionen.

¹ L. Knorr, Notiz über Pyrazolinreaction. Ber. der Deutschen chemischen Gesellschaft, 26. Jahrg., Bd. 1, 1893. S. 100 bis 103.

² L. Knorr und P. Duden, Pyrazolinderivate aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen. Ibidem, S. 106 bis 108.

³ Fischer und Knoevenagel, Über die Verbindungen des Phenylhydrazins mit Acrolein etc. Liebigs Annalen, Bd. 239, 1887. S. 196 bis 198.

Eine Lösung der Basen in concentrirtem Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure mit einer Kaliumbichromat- oder Eisenchloridlösung versetzt, scheidet sofort einen dunkel gefärbten, gewöhnlich rothbraunen oder dunkelbraunen Niederschlag ab. Bei stark verdünnten Lösungen der Basen und wenn man die oxydierende Lösung vorsichtig zugibt, bekommt man keinen Niederschlag, sondern eine schöne violette Färbung, welche bei nur mäßig verdünnten Lösungen eine prächtig fuchsinrothe bis rothbraune ist.

In Wasser und in der Hitze dissociieren die Salze sehr leicht; auf Zusatz von Wasser oder beim Kochen verschwindet die schöne Färbung, (erscheint aber wieder, im ersten Falle beim Zufügen von concentrirter Säure), sowie die Niederschläge rasch schmutzig grau oder dunkelbraun werden; auch bei längerem Stehen verschwindet die röthliche Farbe und geht in eine gelbbraune über. Die fraglichen Farbstoffe wären nach Knorr Salze von Basen, welche durch Verkettung zweier Pyrazolinreste entstehen; in dieser Richtung habe ich keine Versuche gemacht.

Am besten habe ich die Reaction in der Weise ausgeführt, indem ich in eine nach Belieben verdünnte alkoholische Lösung der Base tropfenweise Eisenchlorid und Schwefelsäure zugefügt habe. Auch ein mit Salzsäure und Eisenchlorid oder Kaliumbichromatlösung befeuchteter Streifen Filtrirpapier nimmt in Berührung mit der Base prächtige, blaue, rosaroth bis grüne Farbennuancen an.

Die Pyrazolinreaction ist sehr empfindlich; die kleinste Spur der Base genügt, um eine rosaviolette Färbung hervorzurufen; es sei aber hier bemerkt, dass die Reinheit des Präparates maßgebend für die Schönheit und die Empfindlichkeit der Reaction ist. Bei stark verdünnten Lösungen ist es nothwendig, sehr vorsichtig zu arbeiten; ein Überschuss von Oxydationsmitteln entfärbt, bei etwas stärkeren Lösungen der Base lässt er Trübung und eine gelbbraune Färbung eintreten.

Das Eintreten der Reaction scheint, nach Knorr, von der Anwesenheit des Benzolrestes in der Stellung —1— bedingt zu sein; auch bei seinen Pyrazolinderivaten wäre (siehe oben) für den Benzolrest die —1—-Stellung anzunehmen.

1-Phenyl-5-Methylpyrazolin scheint sich aber schon an der Luft leicht zu oxydieren; eine stark verdünnte Lösung der Base in concentrirtem Chlorwasserstoff wird bei längerem Stehen (nach 5 bis 6 Stunden) zuerst rein blau, dann rosaroth bis fuchsinroth und schließlich grün bis gelblichbraun.

Es sei mir hier gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Hofrath Adolf Lieben für die lebenswürdige Anregung und Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Über die Einwirkung von Natronlauge auf das Propanal-2-Methyl-2-Oxy

(Ein Analogon der Reaction Cannizzaros in der Fettreihe)

von

Dr. Adolf Franke.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. November 1900.)

Die Aldehyde der Fettreihe unterscheiden sich von den Aldehyden cyklischer Verbindungen besonders in ihrem Verhalten gegen Alkali. Während die ersteren mit Ausnahme des Formaldehydes, der überhaupt eine gesonderte Stellung einnimmt, in allen bis jetzt untersuchten Fällen durch Alkali oder alkalisch reagierende Körper (Pottasche z. B.) zunächst immer Aldolcondensation¹ erleiden, geben die letzteren, die Aldehyde cyklischer Verbindungen, beim Behandeln mit wässerigem oder alkoholischem Alkali glatt den entsprechenden Alkohol und die entsprechende Säure. So liefert Benzaldehyd Benzylalkohol und Benzoesäure (Cannizzaros Reaction²), Furol Furylalkohol und Benzschleimsäure.³

Es schien mir nun von Interesse, festzustellen, ob dieser Unterschied im Verhalten der Aldehyde darauf zurückzuführen sei, dass in dem einen Falle die Aldehydgruppe mit einem Ringcomplex, im anderen mit einer offenen Kette verbunden ist, oder

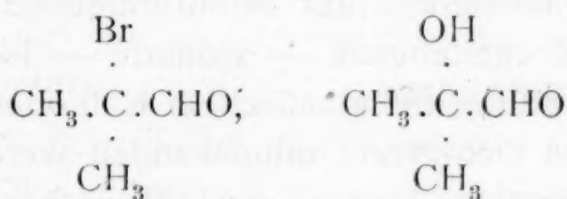
¹ Lieben, Monatshäfte für Chemie, XVII, S. 88 ff. und dessen Schüler, ebenda, XVII, XVIII, XIX, XX.

² Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXVIII, 129; XC, 252, XCII, 113.

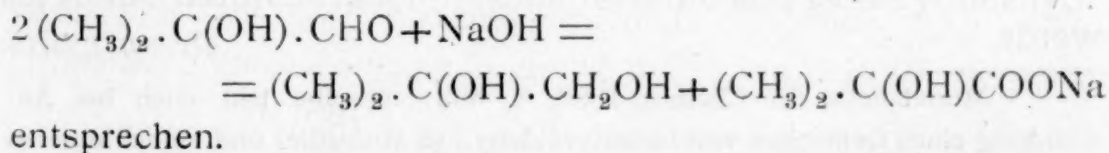
³ H. Schiff, Annalen der Chemie und Pharmacie, 239, 374; 261, 254; v. Wiesel und Tollens, ebenda, 272, 291.

ob die Ursache des verschiedenen Verhaltens darin zu suchen sei, dass bei den bis jetzt untersuchten Fettaldehyden an dem der benachbarten Kohlenstoffatome (α -Kohlenstoffatome) ein Wasserstoffatom sich befindet — was ja zur Aldolbildung im Sinne der Lieben-Zeisel'schen Regel nöthig ist —, während bei den aromatischen Aldehyden an jenen Kohlenstoff kein Wasserstoff gebunden ist.

Zur Entscheidung dieser Frage musste zunächst ein geeigneter Fettaldehyd ausfindig gemacht werden, der einerseits der Bedingung, am α -Kohlenstoff kein Wasserstoffatom gebunden zu haben, entspräche und anderseits nicht, wie beispielsweise das Chloral durch Alkali in Körper mit einer geringeren Anzahl von Kohlenstoffatomen zerfalle. Als solcher bot sich der kürzlich von mir dargestellte α -Bromisobutyraldehyd (Propanal-2-Methyl-2-Brom¹), beziehungsweise der α -Oxyisobutyraldehyd (Propanal-2-Methyl-2-Oxy²) dar:



Die Versuche, welche mit dem letzteren ausgeführt wurden und im folgenden (experimentellem Theile) näher beschrieben werden sollen, haben ergeben, dass dieser Aldehyd beim Behandeln mit Natronlauge glatt den zugehörigen Alkohol (*as*-Dimethyläthylenglycol, Propan-1, 2-Diol-2-Methyl) und die entsprechende Säure (α -Oxyisobuttersäure, Propansäure-2-Methyl-2-Oxy) liefert, und zwar in den Mengenverhältnissen, welche der Gleichung:



Der α -Oxyisobutyraldehyd verhält sich demnach gegen Alkalien ebenso, wie die Aldehyde cyclischer Verbindungen,

¹ Monatshefte für Chemie, 1900, S. 81 f.

² Ebenda, 1900.

eine der Cannizzaro'schen analoge Reaction tritt auch bei Fettaldehyden ein, vorausgesetzt, dass sie den oben angeführten Bedingungen entsprechen.

Der beschriebene Reactionsverlauf zwischen α -Oxyisobutyraldehyd und Natronlauge ist zugleich auch geeignet, jene eigenthümliche Veränderung, welche der Isobutyraldehyd bei der Einwirkung von alkoholischem Kali erleidet, verständlich zu machen. Derselbe wird bekanntlich durch das genannte Agens glatt in die Isobuttersäure und einen zweiwertigen Alkohol (Octoglycol, $C_8H_{18}O_2$) übergeführt (Fossek'sche Reaction¹).

Die Constitution des Glycols wurde seinerzeit² von mir aufgeklärt und in einer späteren Arbeit gezeigt, dass das Alkali gemäß der von Lieben schon früher geäußerten Ansicht³ — auch in Form von alkoholischem Kali oder Natron angewendet — zunächst aldolisierend auf Isobutyraldehyd einwirkte, und dass das hierbei entstehende — isolierte — Isobutyraldol bei weiterer Behandlung mit alkalischem Kali oder Natron in Isobuttersäure und Octoglycol umgewandelt werde.⁴ Damit war zweifellos festgestellt, dass als erstes Zwischenproduct bei der Fossek'schen Reaction das Isobutyraldol anzusehen sei.

Dieses Isobutyraldol nun, in welches der Isobutyraldehyd bei der Einwirkung von alkoholischem Kali oder Natron vollständig und glatt umgewandelt wird, sofern man durch gute Kühlung eine weitere Einwirkung des Alkalis hintanhält, besitzt eine dem α -Oxyisobutyraldehyd ähnliche Constitution, da es am α -Kohlenstoffatome auch kein Wasserstoffatom enthält; es ist also von vorneherein nicht unwahrscheinlich, dass es sich bei weiterer Einwirkung von Alkali demselben analog verhalten werde.

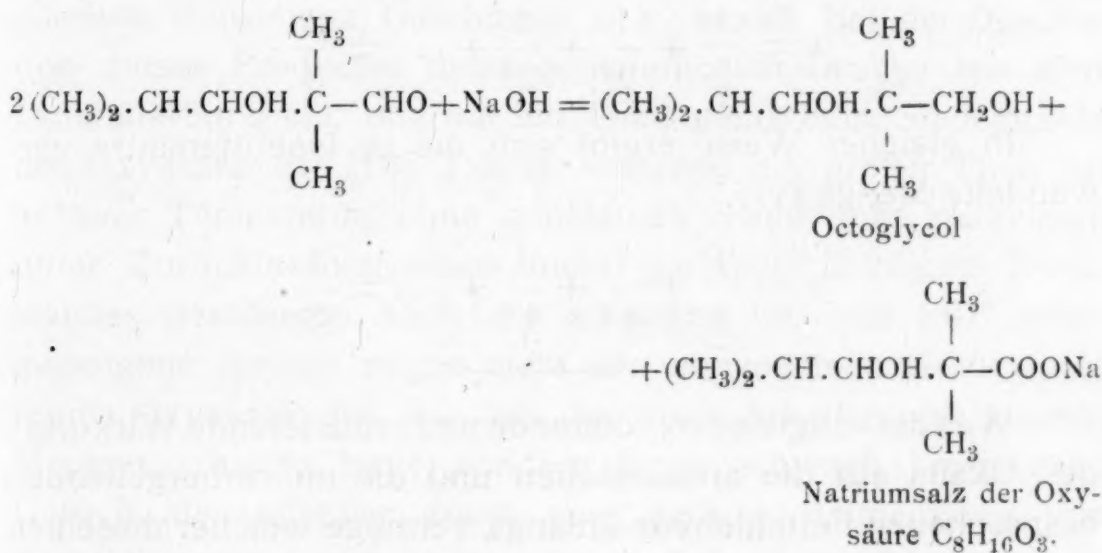
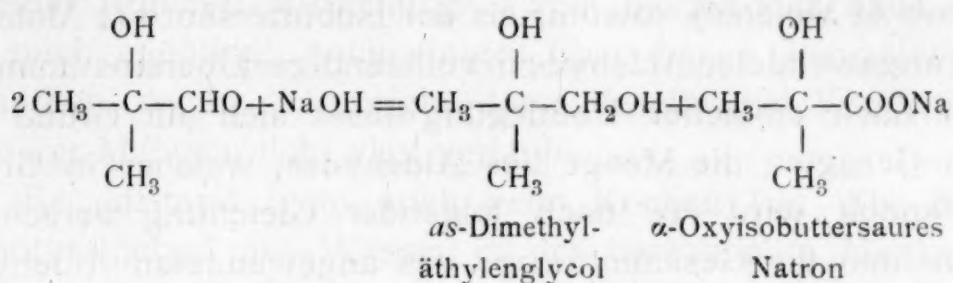
¹ Monatshefte für Chemie, 1883, S. 663; dieselbe tritt auch bei Anwendung eines Gemenges von Isobutyraldehyd (2 Molecüle) und einem anderen Aldehyd (1 Molecül) — wenn auch weniger glatt — ein, und es lässt sich das im folgenden betreffs des Herganges der Reaction Gesagte auch auf diese Fälle mutatis mutandis anwenden.

² Monatshefte für Chemie, 1896, S. 85.

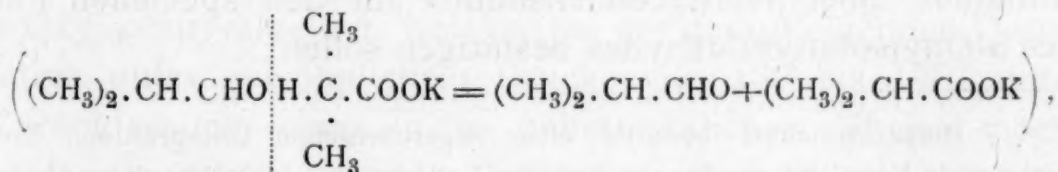
³ Ebenda, 1896, S. 8 f.

⁴ Ebenda, 1896, S. 666 f.

Und in der That steht die Bildung des Octoglycols aus Isobutyraldol in vollkommener Übereinstimmung mit der Bildung des *as*-Dimethyläthylenglycols aus α -Oxyisobutyraldehyd:



Aber auch die Bildung der Isobuttersäure lässt sich mit der der α -Oxyisobuttersäure in Einklang bringen, wenn man die Annahme macht, dass die Oxysäure $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$, welche bei völlig gleichartigem Reactionsverlaufe aus Isobutyraldol entstehen müsste (siehe die oben angeführte Gleichung) und auch thatsächlich immer in geringer Menge entsteht, nicht beständig sei, sondern durch Alkali in Isobuttersäure und Isobutyraldehyd zerlegt werde



welch letzterer dann wieder in Isobutyraldol, beziehungsweise Octoglycol und Oxysäure übergeführt würde u. s. w., bis

endlich der Aldehyd vollständig in Glycol und Isobuttersäure umgewandelt wäre.¹

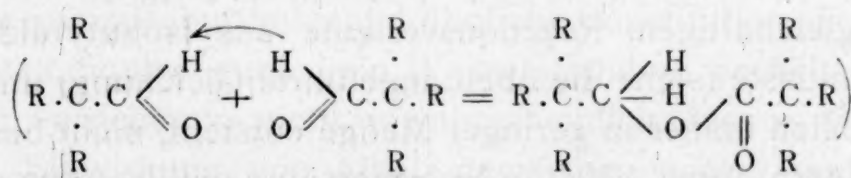
Mit dieser Annahme des Reaktionsverlaufes steht auch das Mengenverhältnis des nach vollendeter Reaction gebildeten Glycols (1 Molecül) sowohl, als der Isobuttersäure (1 Molecül) zum angewendeten Aldehyde in vollständiger Übereinstimmung, denn nach einfacher Überlegung lässt sich auf Grund des oben Gesagten die Menge des Aldehydes, welcher in Glycol verwandelt wird (x), nach folgender Gleichung berechnen, wenn man die Gesamtmenge des angewendeten Aldehydes gleich 1 setzt:

$$x = \frac{1}{2} + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{2^5} + \dots = \frac{2}{3}.$$

In gleicher Weise ergibt sich die in Isobuttersäure verwandelte Menge (y):

$$y = \frac{1}{4} + \frac{1}{4^2} + \frac{1}{4^3} + \dots = \frac{1}{3}.$$

Was die »zugleich oxydierende und reducierende Wirkung« des Alkalis auf die aromatischen und die im vorhergehenden besprochenen Fettaldehyde anlangt, vermöge welcher dieselben in den Alkohol und in die Säure mit gleicher Kohlenstoffanzahl übergeführt werden, so schließe ich mich der von dem leider so früh verstorbenen Dr. Leopold Kohn ausgesprochenen Meinung² an, dass hierbei zunächst Estercondensation stattfinde:



und bin gegenwärtig mit Versuchen beschäftigt, welche diese Annahme einer »Estercondensation« für den speciellen Fall des α -Oxyisobutyraldehydes bestätigen sollen.

¹ Diese Annahme bedurfte einer experimentellen Überprüfung. Entsprechende Versuche wurden im hiesigen Laboratorium auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Ad. Lieben ausgeführt und sind schon so weit gediehen, dass durch sie der oben angeführte Reaktionsverlauf bestätigt erscheint.

² Monatshefte für Chemie, 1898, S. 16 f.

Experimenteller Theil.

Darstellung des α -Oxyisobutyraldehydes.

Obwohl ich die Darstellung des α -Oxyisobutyraldehydes in einer früheren Mittheilung¹ schon beschrieben habe, sehe ich mich genöthigt, noch einiges über diesen Gegenstand zu bemerken, da es sich zeigte, dass dieselbe bei Verwendung größerer Mengen nicht glatt verlaufe.

Es entstand wohl auch beim Kochen von 60 g Bromisobutyraldehyd mit Wasser in der berechneten Menge ein Öl, welches alle Eigenschaften des α -Oxyisobutyraldehydes (Geruch, Consistenz, Geschmack u. a.) besaß. Bei der Destillation dieses Productes unter gewöhnlichem Drucke trat aber Dunkelfärbung ein, und nur ein Theil gieng beim Siedepunkte des Oxyaldehydes (135°) über, während ein großer Theil bei höherer Temperatur, ohne constanten Siedepunkt zu zeigen, unter Zurücklassung eines nicht geringen, kohligen Rückstandes destillierte. Auch der zwischen 130 und 140° übergegangene Antheil zeigte nicht den angenehmen Geruch des reinen Oxyaldehydes, wie ich ihn beim Arbeiten mit kleinen Mengen erhalten hatte, sondern einen schwach brenzlichen Geruch, der offenbar durch eine geringe Beimengung von Zersetzungsproducten verursacht wurde.

Als ich dann bei einem zweiten Versuche die Destillation im Vacuum vornahm, gieng nur ein kleiner Theil unter 100°, der weitaus größere Theil jedoch bei einer Temperatur von 130 bis 150° als wasserhelle, außerordentlich zähflüssige Masse über, die allem Anscheine nach mit dem von Gorbow und Kessler beschriebenen,² polymeren Oxyaldehyd identisch sein dürfte. In der That verwandelte sich dieses bei der Vacuumdestillation erhaltene Product beim Erhitzen am Rückflusskühler unter Dunkelfärbung zum größten Theile in monomeren α -Oxyisobutyraldehyd, welcher bei der darauffolgenden Destillation unter gewöhnlichem Drucke von 130 bis 140° unter Zurücklassung eines nicht unbeträchtlichen Theiles hochsiedender, dunkel gefärbter Substanzen übergieng.

¹ Monatshefte für Chemie, 1900, S. 84.

² Berl. Ber., 23. R. 328.

Es scheint demnach, dass der α -Oxyisobutyraldehyd sich unter gewissen Umständen — namentlich, wenn man mit größeren Mengen arbeitet — polymerisire und aus der polymeren Modification nur unter theilweiser Zersetzung zurückgewonnen werden könne,¹ weshalb es von Vortheil sein dürfte, zur Darstellung des α -Oxyisobutyraldehydes nur kleine Mengen (10 g) Bromisobutyraldehyd zu verarbeiten, so wie ich es in der oben angeführten Mittheilung beschrieben habe.

Außerordentlich einfach gestaltet sich die Darstellung des α -Oxyisobutyraldehydes dann, wenn es nicht nöthig ist, denselben zu isolieren. Man erhält ihn nämlich in fast der berechneten Menge gelöst in Wasser, wenn man auf Bromisobutyraldehyd die entsprechende Menge (1 Molecül) zehncprocentiger titrierter Natronlauge in der Kälte einwirken lässt. Auf diese Weise kann man auch ohne Verlust auf einmal größere Mengen verarbeiten, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Ich habe sowohl das Verhalten des α -Oxyisobutyraldehydes, als auch des α -Bromisobutyraldehydes zu Natronlauge untersucht und in beiden Fällen dieselben Endproducte (α -Oxyisobuttersäure und α -Oxyisobutylalkohol) erhalten.

Einwirkung von Natronlauge auf Oxyisobutyraldehyd.

16.3 g α -Oxyisobutyraldehyd, welcher auf die oben besprochene Weise aus 60 g Monobromaldehyd gewonnen und bei einer Temperatur von 130 bis 140° übergegangen war, wurde mit 40 cm^3 verdünnter Natronlauge (1 $cm^3 = 0.0992$ g) nach und nach versetzt, wobei Erwärmung eintrat. Dann wurde am Wasserbade einige Zeit lang zur Vollendung der Reaction erwärmt und die dunkelgefärbte, wässrige, alkalisch reagierende Flüssigkeit mit Äther erschöpfend ausgezogen. Nach Abdestillieren des letzteren hinterblieb ein tief honiggelbes, dickliches Öl von schwachem Pfefferminzgeruche, wie er den meisten Glycolen eigen ist. Dasselbe gieng bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke — die Destillation im Vacuum

¹ Auch Gorbow und Kessler, welche den α -Oxyisobutyraldehyd zuerst dargestellt haben, gaben (l. c.) an, dass derselbe außerordentlich leicht in die polymere Modification übergehe.

hatte sich wegen heftigen Schäumens als undurchführbar erwiesen — zum großen Theile bei einer Temperatur von 170 bis 174° (uncorr.) als dicke, fast farblose Flüssigkeit über, die charakteristischen Glycolgeruch zeigte.

Die Fraction 170 bis 174° wurde nach dem Trocknen mit frischgeglühter Pottasche nochmals destilliert, wobei der weitaus größte Theil bei 177° (corr.) übergieng.

Bei der Analyse ergaben:

- I. 0·2985 g Substanz 0·2823 g Wasser und 0·5947 g Kohlensäure, i. e. 0·03137 g Wasserstoff und 0·16219 g Kohlenstoff.
- II. 0·2890 g Substanz 0·2786 g Wasser und 0·5737 g Kohlensäure, i. e. 0·0309 g Wasserstoff und 0·15646 g Kohlenstoff.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	54·33	54·14
H	10·51	10·17

Wenn auch diese Zahlen etwas von den für das *as*-Dimethylenglycol ($C = 53·33\%$, $H = 11·11\%$) abweichen, so ist doch kaum daran zu zweifeln, dass das erhaltene Product als *as*-Dimethyläthylenglycol anzusprechen sei, da alle Eigenschaften, Siedepunkt, Consistenz, Geruch, mit den für diesen Körper angegebenen¹ übereinstimmen. Eine weitere Reinigung des Productes schien mir wegen der geringen Menge, die mir zur Verfügung stand, ziemlich aussichtslos und besonders deshalb überflüssig, weil ich, wie weiter unten gezeigt werden wird, bei der Einwirkung von Natronlauge auf den Monobromisobutyraldehyd denselben Körper in vollkommener Reinheit erhielt.

Zur Gewinnung der bei der Reaction entstandenen Säuren wurde die von ätherlöslichen Neutralproducten befreite alkalische Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und mit Äther ausgezogen. Derselbe hinterließ 6·7 g einer krystallisierten Säure, der noch eine geringe Menge einer braunen zähen Flüssigkeit anhaftete. Die letztere wurde nach dem Versetzen mit wenig

¹ Berl. Ber., 9, 448 (Nevole); Berl. Ber., 21, 1232 (Wagner).

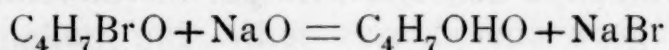
Wasser, wobei die feste Säure in Lösung gieng, während die Verunreinigungen zum größten Theile in Form brauner Flocken ungelöst blieben, durch Filtration entfernt und die aus der wässerigen Lösung durch Ausziehen mit Äther gewonnene Säure der Destillation unter gewöhnlichem Drucke unterworfen. Dabei gieng der größte Theil von 210 bis 213° über und erstarrte in der Vorlage zu farblosen, ziemlich gut ausgebildeten Krystallen. Dieselben wurden auf der Thonplatte von geringen Mengen anhaftender Flüssigkeit befreit und zeigten dann den Schmelzpunkt 80° (corr.).

Der beobachtete Siedepunkt, der Schmelzpunkt und die anderen Eigenschaften stimmen vollständig mit den für α -Oxyisobuttersäure angegebenen überein.

Außer den beiden beschriebenen Producten, α -Oxyisobutyralkohol und α -Oxyisobuttersäure war nur eine geringe Menge dunkel gefärbter, harziger Substanzen entstanden.

Einwirkung von Natronlauge auf Monobromisobutyraldehyd.

31 g reinen, nach der in einer früheren Mittheilung (l. c.) beschriebenen Methode gewonnenen α -Monobromisobutyraldehydes wurden in der Kälte nach Zufügung von etwas Phenolphthalein mit 87.3 cm³ gestellter Natronlauge (1 cm³ = 0.0992 g NaOH) versetzt. Anfangs trat unter Erwärmung sofortige Entfärbung ein, späterhin verblieb Rothfärbung. Beim Zurücktitrieren auf farblos wurden 5.9 cm³ einer Schwefelsäure vom Titer 0.10092 gebraucht (entsprechend einer Menge von 5 cm³ der angewendeten Natronlauge). Somit wurden 82.3 cm³ Natronlauge durch den Monobromaldehyd neutralisiert, während sich nach der Gleichung:



für 31 g 8.21 g NaOH, i. e. 82.7 cm³ berechnen. Dabei ist allerdings zu bemerken, dass sich ein kleiner Theil (nicht ganz 1 g) durch Polymerisation der Einwirkung von Natronlauge entzog, weshalb die verbrauchte Menge Natronlauge etwas zu groß ist. Nichtsdestoweniger ergibt sich aber, dass bei der Einwirkung von Natronlauge auf Monobromaldehyd zunächst das Brom glatt gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, und dass der biebei gebildete Oxyaldehyd durch Natronlauge in der

Kälte keine nennenswerte Veränderung, durch welche Alkali verbraucht würde, erleidet.

Zu der erhaltenen neutralen Flüssigkeit wurden 40 cm^3 der gestellten Natronlauge zugefügt, und einige Stunden lang am Wasserbade erwärmt, wobei schwache Gelbfärbung eintrat. Dann wurde mit Äther im Schacherlapparate extrahiert und das nach Abdestillieren des Äthers erhaltene Neutralproduct (9.5 g , i. e. ungefähr die berechnete Menge¹⁾ unter gewöhnlichem Drucke destilliert. Dabei gieng bis 170° fast nichts über, dann von 177 bis 190° ein schwach gelbes, dickes Öl (über 5 g); eine nicht unbeträchtliche Menge dunkel gefärbter, hochsiedender Producte (circa 3 g) blieb im Kolben zurück. Dieselben dürften sich erst während der Destillation gebildet haben, da erst beim Erhitzen Dunkelfärbung eintrat und der Geruch nach Zersetzungsproducten sich bemerkbar machte.

Die Fraction 177 bis 190° wurde mit frisch geglühter Pottasche getrocknet und nochmals unter gewöhnlichem Drucke destilliert, wobei fast die gesammte Menge bei 176° als farblose, dickliche Flüssigkeit vom charakteristischen Glycolgeruche überging.

Bei der Analyse gaben:

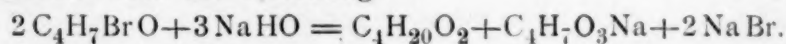
0.2870 g Substanz 0.2845 g Wasser und 0.5636 g Kohlensäure, i. e. 0.03161 g Wasserstoff und 0.1537 g Kohlenstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf <i>as</i> -Dimethyläthylenglycol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$)
H.....	11.01	11.11
C.....	53.56	53.33

Auch im chemischen Verhalten zeigte das erhaltene Neutralproduct sich vollkommen identisch mit dem schon bekannten *as*-Dimethyläthylenglycol; es gab beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Isobutyraldehyd, eine Reaction, welche für den genannten Körper charakteristisch ist.²⁾

¹⁾ Berechnet nach der Gleichung:



²⁾ Berl. Ber., 9, 448 (Nevole).

Die bei der Reaction entstandene Säure wurde aus der vom ätherlöslichen Neutralproducte befreiten Lösung durch Ansäuern und Ausziehen mit Äther gewonnen. Sie hinterblieb nach Abdestillieren des Äthers in reichlicher Menge (über 6 g) zunächst als dunkel gefärbter Syrup, der aber beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure und Ätzkali alsbald zu großen, deutlich ausgebildeten Krystallen erstarrte, welchen noch etwas dunkel gefärbte Flüssigkeit anhaftete. Von letzterer wurden sie auf der Thonplatte befreit und zeigten dann den Schmelzpunkt der α -Oxyisobuttersäure (80° corr.).

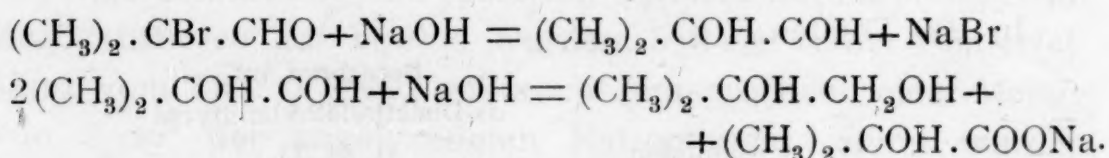
Überdies bestimmte ich auch das Moleculargewicht der Säure durch Titration.

0.1202 g der Säure verbrauchen, in Wasser gelöst und mit einer kleinen Menge Phenolphthalein versetzt, zur Rothfärbung 11.4 cm^3 einer $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge.

Daraus berechnetes Moleculargewicht. . . . 105.4

Auf $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ berechnet. 104

Natronlauge wirkt demnach auf α -Bromisobutyraldehyd so ein, dass zunächst das Brom gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. Bei weiterer Einwirkung in der Wärme entstehen dann dieselben Producte, wie aus α -Oxyisobutyraldehyd, nämlich α -Oxyisobutylalkohol und α -Oxyisobuttersäure:



Das im Vorhergehenden beschriebene, den aromatischen Aldehyden analoge Verhalten des α -Oxyisobutyraldehydes legt den Gedanken nahe, dass auch eine andere, sehr interessante Reaction, welche bisher nur bei aromatischen Aldehyden beobachtet wurde, bei demselben unter geeigneten Bedingungen eintreten werden, nämlich die »Benzoincondensation«. Mit diesbezüglichen Versuchen bin ich beschäftigt und hoffe, über dieselben bald Mittheilung machen zu können.

Autoren-Register

REGISTER.

Autoren-Register.

A.

Aigner, F. und J. Herzig, siehe Herzig J. und Aigner F.

Andreasch, Rudolf: Über Methylviolursäure und Methylidilursäure. 281.

B.

Bamberger, M. und A. Landsiedl: Erythrit in Trentefolia Jolithus. 571.

Bamberger, M. und Vischner, E.: Zur Kenntnis der Überwallungsharze. (VI. Abhandlung.) 564.

— Zur Kenntnis der Überwallungsharze. (VII. Abhandlung.) 949.

Bittner, K. und R. Wegscheider, siehe R. Wegscheider und K. Bittner.

Bleier O. und L. Kohn: Über die Molekulargröße und Dampfdichte des Schwefels. 575.

Bosse, Karl: Über den Stellungsnachweis im Monomethyläther des Dimethylphloroglucins. 1021.

Brunner, Karl: Synthese von Indolinbasen. 156.

Brunnmayr, H.: Über die Darstellung des Dimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrols. 1.

C.

Cohn, Paul: Über die Einwirkung von Menthol auf Acetessigester. 200.

— und **A. Fischer**: Über Chlor-*m*-Phenylendiamin. 267.

Cordier, v. V.: Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln. 184.

— Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln. II. Mittheilung. 655.

E.

Emich, F.: Über explosive Gasgemenge. (III. Mittheilung über die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge.) 1061.

Exner, Fr.: Funkenspectra einiger aus dem Orthit von Arendal abgeschiedener Präparate. 153.

F.

Fink, I. und J. Klaudy, siehe Klaudy J. und I. Fink.

Fischer, A. und B. Winter: Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dimethylyropandiol. 301.

Fischer, A. und P. Cohn, siehe Cohn P. und Fischer A.

Franke, Adolf: Über die Einwirkung von Brom auf polymere Aldehyde. (I. Mittheilung.) 205.

— Über Propanal (-2-Methyl-2-Oxy). 210.

— Über die Einwirkung von Natronlauge auf das Propanal-2-Methyl-2-Oxy. (Ein Analogon der Reaction Canizzaros in der Fettreihe.) 1122.

Friedl, Arthur: Über Amidoderivate des Methylphloroglucins. 483.

Fulda, H.: Über die *p*-Toluylpicolinsäure und ihre Oxydationsproducte. 981.

G.

Gach, Friedrich: Zur Kenntnis des Acetylacetons. 98.

Dr. Gareis und Dr. Pelikan, siehe Dr. Pelikan u. Gareis.

Georgievics, G. v.: Zur Kenntnis der gefärbten Rosanilinbase und ihrer Färbungen. 407.

— Über die Azofarbstoffe aus β -Naphtol und den Monosulfosäuren des α -Naphtylamins. (I. Abhandlung.) 831.

— und L. **Springer**: Beiträge zur Kenntnis des Oxydationsprocesses. 413.

— — Über das Verhalten der aus β -Naphtol und den Monosulfosäuren des α -Naphtylamins erzeugten Azofarbstoffe gegen Schafwolle. 845.

H.

Hauser, M. und J. Herzig, siehe J. Herzig und M. Hauser.

Herzig, J. und Aigner, F.: Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. (I. Abhandlung.) Zur Kenntnis der Monoalkyläther des Phloroglucins. 433.

— und M. **Hauser**: Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. (III. Abhandlung.) Zur Kenntnis der Äther des Dimethylphloroglucins. 866.

— und H. **Kaserer**: Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. (IV. Abhandlung.) Über den Trimethyläther des Phloroglucins. 875.

— und J. **Pollak**: Studien über die Halogenderivate der Phloroglucine. (II. Abhandlung.) Zur Kenntnis der Bromderivate der homologen Phloroglucine, von Karl Rohn. 498.

— und F. **Theuer**: Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. (II. Abhandlung.) Zur Kenntnis des Monomethylphloroglucins. 852.

Herzog, O. und O. Kruh: Über einige Condensationsversuche von Isobutyraldehyd mit aromatischen *o*-Aldehyden. 1095.

Hlawatsch, K.: Krystallform des Nitroterephthalsäuremethylesters. 628.

I.

Ippen, Dr.: Krystallform der Säuren $C_8H_{12}O_6$. 912.

J.

Jolles, Adolf: Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure, mit besonderer Berücksichtigung der Harnsäurebestimmung im Harne. 319.

— Über eine schnelle und exacte Methode zum Nachweise von Quecksilber im Harne. 352.

K.

Kaserer, H. und **J. Herzig**, siehe Herzig, J. und Kaserer, H.

Kaufler, F.: Über den Einfluss der eintretenden Radicale auf die Tautomerie des Phloroglucins. 993.

Kirpal, A.: Über einige Derivate der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure. 957.

Klaudy, J. und **J. Fink**: Über einen neuen aromatischen Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{18}$ aus Erdölen. 118.

Kohn, L. (†): Die Moleculargröße der Aldole. 80.

— und **O. Bleier**, siehe O. Bleier und L. Kohn. (†)

Konya, Karl: Über Derivate des 2-Methyl-1, 3, 4, 5-Phontetrols. 422.

Kruh, O. und **O. Herzog**, siehe Herzog, O. und O. Kruh.

Kudernatsch, Richard: Über Hexäthylidentetramin. 137.

L.

Landsiedl, A. und **M. Bamberger**, siehe M. Bamberger und A. Landsiedl.

Lang, V. v.: Krystallform eines Bromproductes (Monobromtrimethylphloroglucin?) 864.

— Krystallform des Bromproductes aus Trimethylphloroglucin. 505.

— Krystallform des Chlor-*m*-Phenylendiaminchlorhydrates. 269.

— Krystallform des 3-Methoxy-2, 6-Dimethyl-Phentetrols. 1029.

— Krystallform des Methylphloraminchlorhydrates. 489.

— Krystallform des γ -Pyridincarbonsäure-Platindoppelsalzes. 453.

— Krystallform des γ -Pyridincarbonsäuremethylbetain - Chloroplatinates. 458.

Lindauer, Gustav: Über ein Glykol und Aldol der Furanreihe. 72.

Lipschitz, A. und **R. Wegscheider**, siehe R. Wegscheider und A. Lipschitz.

M.

Meyer, Hans: Über Tetrabromphenolphthalein. 263.

— Zur Kenntnis der Aminosäuren. 913.

— Über stickstoffhaltige Derivate des Cantharidins (III. Mittheilung über das Cantharidin.) 965.

N.

Natterer, Konrad (†): Über Bronzen aus Ephesus. 256.

- Tiefseeforschungen im Rothen Meer auf S. M. Schiff »Pola.« Chemische Untersuchung von Wasser- und Grundproben, welche Regierungsrath Prof. J. Luksch gesammelt hat. 1037.

P.

Pelikan, H.: Krystallform des Papaverinols. 817.

- und **Gareis**: Krystallform des Cantharidinäthyllactans.

Pollak, J. und **G. Herzig**, siehe J. Herzig und J. Pollak.

- und **J. Weidel**, siehe Weidel, H. (†) und J. Pollak.

Pomeranz, C.: Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd. 389.

Přibram, Richard: Über das Austrium. (Vorläufige Mittheilung.) 148.

R.

Ripper, M.: Eine allgemein anwendbare, maßanalytische Bestimmung der Aldehyde. 1079.

Rohm, Karl: Zur Kenntniss der homologen Phloroglucine. 498.

S.

Schmalzhofer, F.: Über die Condensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd. 671.

Schmidinger, F.: Zum quantitativen Nachweis des Chloralalkoholates. 36.

Skraup, Zd. H.: Zur Constitution des β -Isocinchonins (mit experimentellen Beiträgen von H. Copony und G. Medanich.) 512.

- Zur Constitution der Chinaalkaloide. (VI. Mittheilung). 879.

- und **R. Zwerger**: Über α - und β -Isocinchonin. 535.

Springer, L. und **G. v. Georgievics**, siehe Georgievics, G. v. und L. Springer.

Streinz, Franz: Über die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern. 461.

Stuchlik, L.: Über Papaverinol. 813.

T.

Ternájdó, L.: Über eine neue Darstellungsweise der γ -Pyridincarbonsäure und über einige Derivate derselben. 446.

Theuer F. und **J. Herzig**, siehe J. Herzig und E. Theuer.

Trener, G. B.: Über die Einwirkung von Aldol und Crotonaldehyd auf Phenylhydrazin. 1111.

V.

Vischner, E. und M. Bamberger, siehe Bamberger M. und E. Vischner.

W.

Wegscheider, Rud.: Über die Umlagerung des Cinchonins. (Ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung.) 361.

- Über die allgemeinste Form der Gesetze der chemischen Kinetik homogener Systeme. 693.
- Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. (I. Abhandlung.) Über die Veresterung der Nitroterephthalsäure. 621.
- und **K. Bittner**: Untersuchung über die Veresterung unsymmetrischer, zwei- und mehrbasischer Säuren. (II. Abhandlung.) Über die Veresterung der Brom- und der Oxyterephthalsäure. 638f.
- und **Lipschitz, A.**: Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. (III. Abhandlung.) Über die Veresterung der 3- und 4-Nitroterephthalsäure. 787.

Weidel, H. (†) und J. Pollak: Zur Kenntnis der Nitrosoderivate der Phloroglucinäther. 15.

- — Über die Nitrosierung des Methylphloroglucins. 50.
- und **Wenzel, F.**: Über die Condensation der homologen Phloroglucine mit Salicylaldehyd. 62.

Weisweiler, G.: Über das Äthylphloroglucin und einige andere Derivate des Äthylbenzols. 39.

Wenzel, F. und H. Weidel (†), siehe Weidel H. und F. Wenzel.

Wessely, Leo: Über ein Aldol aus Isobutyryl- und Formaldehyd. 216.

Winter, B. und A. Fischer, siehe Fischer A. und B. Winter.

Wisinger, O.: Über einige Derivate des Brenzcatechins. 1007.

Z.

Zehenter, Josef: Über das Verhalten des Uranylacetates und einiger seiner Doppelsalze zu Wasser. 235.

Zulhowsky: Über die Constitution des Andalusits und Disthens. 1086.

Zwenger, R. und Zd. H. Skraup, siehe Skraup Zd. H. und R. Zwenger.

Sach-Register.

A.

Acetaldehyd: Condensation desselben mit Propionaldehyd durch Kaliumbicarbonatlösung (weniger glatt durch Kaliumcarbonatlösung) zu einem Aldol $C_5H_{10}O_2$. F. X. Schmalzhofer. 671 f.

Acetaldehydammoniak, siehe Aldehydammoniak.

Acetaldol: Moleculargröße desselben in seinen verschiedenen Modificationen (beweglich, zähe und fest), ermittelt nach der neuen Dampfdichtebestimmungsmethode von Bleier und Kohn, Nachweis, dass Paradol, bis auf seinen Aggregatzustand mit Acetaldol identisch ist. L. Kohn. 80 f.

Acetessigester: Einwirkung desselben auf Menthol, Bildung von Mentholacetessigester unter Abspaltung von Äthylalkohol. P. Cohn. 200 f.

Acetessigmenthylester: Darstg. desselben durch Erhitzen von Acetessigester mit Menthol; Eig., Zus., Constitution. P. Cohn. 200 f.

Aceton: Als Spaltungsproduct des α -Oxyisobutyraldehydoxims neben Blausäure nachgewiesen. A. Franke. 211, 215.

— Als »Krystallaceton« beim Kobaltoacetylaceton auftretend. F. Gach. 107.

Acetoncyanhydrin: Intermediäre Bildung desselben beim Erhitzen von α -Oxyisobutyraldehydoxim mit Essigsäureanhydrid. Leichter Zerfall desselben in Aceton und Blausäure. A. Franke. 211.

Acetonsäure: siehe α -Oxyisobuttersäure.

Acetylaceton: Versuche, dasselbe zum entsprechenden Glycol zu reduciren. Misslingen derselben, trotz Anwendung verschiedener reducirender Mittel unter verschiedenen Versuchsbedingungen. F. Gach. 98—103.

— Metallsalze desselben: Darstg. mehrerer (Ni, Co, Fe, Cr, Mn, In, Mo, Hg). Eig., Zus., Dampfdichte. F. Gach. 103—117.

Acetylderivat des Aldols aus Form- und Isobutyraldehyd: siehe Triacetylderivat des Aldols aus Formaldehyd und Isobutyraldehyd.

— des Aldols aus Propionaldehyd und Acetaldehyd: Darstg. desselben nach der Skraup'schen Methode, Eig., Zus., Acetylbestg. nach Wenzel, Molekulargewicht. F. X. Schmalzhofer. 677.

Acetylderivat des Amidodimethylphloroglucins: siehe Pentaacetylamidodimethylphloroglucin.

- des 4-Chlor-*m*-Phenylendiamins: siehe Monoacetyl 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.

Acetylderivate des 2, 4-Diamido-1-Äthylbenzols: siehe Monoacetylderivat und Diacetylderivat des 2, 4-Diamido-1-Äthylbenzols.

Acetylderivat des 2, 4-Diamido-3, 5-Dioxyanisols: siehe Hexaacetyl 2, 4-Diamido-3, 5-Dioxyanisol.

- des Diamidooxyäthylbenzols: siehe Triacetylderivat des Diamidooxyäthylbenzols.
- des Dibrommonomethylphloroglucins: siehe Triacetyldibrommonomethylphloroglucin.
- aus Dibromtetramethylphloroglucin: siehe Monoacetylmonobromtetramethylphloroglucin.
- des 5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluorans: Darstg., Eig., Zus. H. Weidel und F. Wenzel. 67f.
- des Dimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrols: siehe Tetraacetyldimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrol.
- des Glycols $C_5H_{12}O_2$: Darstg. desselben aus dem Glycol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid; Eig., Zus. Acetylbestg. nach Wenzel. F. X. Schmalzhofer. 679.
- des Glykols $C_9H_{14}O_2$: Aus dem Glykol durch Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; Darstg., Eig., Zus. G. Lindauer. 74.
- des 3-Methoxy-2, 6-Dimethyl-Phentriols: siehe Triacetylderivat des 3-Methoxy-2, 6-Dimethyl-Phentriols.
- des 3-Methoxy-1, 5-Dioxy-4-Amido-Xylols: siehe Tetraacetylderivat des 3-Methoxy-1, 5-Dioxy-4-Amido-Xylols.
- des 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenols: Aus 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenol durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid. Darstg., Eig., Zus., Acetylbestg. nach Wenzel. Constitution. R. Konya. 427f.
- des Methylphloramins: siehe Triacetylmethylphloramin.
- des Monobromdimethylphloroglucins: siehe Triacetylmonobromdimethylphloroglucin.
- des Papaverinols: Versuche zur Darstg. desselben. L. Stuchlik. 821.
- des Phloroglucinmonomethyläthers: siehe Diacetylphloroglucinmonomethyläther.
- des Pyroguajacins: Zur Identificirung des Pyroguajacins dargestellt. M. Bamberger und E. Vischner. 567.
- des Tribromphloroglucinmonomethyläthers: siehe Diacetyltribromphloroglucinmonomethyläther.
- des 3, 5-Diamido-2, 4, 6-Trioxytoluols: siehe Penta- und Heptaacetylderivat des 3, 5-Diamido-2, 4, 6-Trioxytoluols.

Achterring, heterocyclischer: Grosse Beständigkeit desselben, beobachtet beim Oxyd $C_{10}H_{20}O_2$ (aus Pentaglycol). A. Fischer und B. Winter. 308.

Acidimetrie der Aminosäuren und Säureimide: Zusammenstellung der hiebei gemachten Beobachtungen. H. Meyer. 913f.

Aethanal (2, 2, 2-Trichlor): siehe Chloral.

Aethanol: siehe Aethylalkohol.

Äther des Dimethylphloroglucins: Beiträge zur Kenntnis desselben. J. Herzig und M. Hauser, 866.

— des Phloroglucins, siehe Alkyläther des Phloroglucins und Monomethyläther und Dimethyläther des Phloroglucins.

Ätherifizierung des Trimethylphloroglucins: Eintritt nur einer Äthoxylgruppe (sterische Hinderung). J. Herzig und M. Hauser. 872f.

Äthyläther des *o*-Oxybenzaldehydes: Einwirkung von conc. Pottaschelösung auf ein Gemenge desselben und Isobutyraldehyd, Bildung des entsprechenden Aldoles. O. Herzog und O. Kruh. 1108.

— Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge desselben mit Isobutyraldehyd; Bildung eines Glycols $C_{13}H_{20}O_3$ und Isobuttersäure. (Auffallender Unterschied vom nicht alkylirten Salicylaldehyd, der unter gleichen Bedingungen keine Condensation eingeht.) O. Herzog und O. Kruh. 1104f.

— des Phloroglucins: siehe Monoäthyläther des Phloroglucins.

Aethylalkohol: Als »Krystallalkohol bei einigen Metallsalzen des Acetylacetons auftretend. F. Gach. 103f.

— Abspaltung desselben aus Acetessigester beim Erhitzen des letzteren mit Menthol. P. Cohn. 201.

— Beschleunigt die Oxydation von Indigo durch Chromsäure. G. v. Georgievics und L. Springer. 41f.

Aethylanthranilsäure: Darstg., Eig., Zus, Acidität. H. Meyer. 931.

Äthylbenzol: Nitrirung desselben zu 2, 4-Dinitroäthylbenzol und 2, 4, 6-Trinitro-1-Äthylbenzol, Überführung des letzteren in Äthylphloroglucin durch Reduction und Behandeln des erhaltenen Diamidooxyäthylbenzolchlorhydrates mit Wasser. G. Weisweiler. 39—49.

Äthylbenzol-Oxydiamidochlorhydrat: siehe Chlorhydrat des Diamidooxyäthylbenzols.

Äthylbenzol-2, 4, 6-Trinitro: siehe 2, 4, 6-Trinitro-1-Äthylbenzol.

1-Äthyl-2, 4-Dinitrobenzol: siehe 2, 4-Dinitro-1-Äthylbenzol.

Äthylglycin: Acidität desselben (wirkt auf Lackmus entgegen der Angabe von Heintz nicht bläuend ein). H. Meyer. 923.

Äthylirung des Methylphloroglucindimethyläthers: Bildung des Monomethylphloroglucinmonoäthylmethyläthers. J. Herzig und F. Theuer. 855.

Äthylmethylacetaldehyd: siehe Methyläthylacetaldehyd.

Äthylmethylketon: siehe Methyläthylketon.

Äthylphloroglucin: Darstellung desselben ausgehend vom Äthylbenzol aus Diamidooxyäthylbenzolchlorhydrat durch Kochen mit Wasser. Eig., Zus., Constitution, Acetylderivat. G. Weisweiler. 47f.

Äthylphthalimid: Acidität desselben. H. Meyer. 943.

1-Äthyl-2, 4, 6-Trioxybenzol: siehe Äthylphloroglucin.

Ätzen von Indigblau, auf Baumwollstücken: Aufklärung des Verfahrens (Oxydation des Indigos durch Chromsäure bei Gegenwart von Oxalsäure). G. v. Georgievics und L. Springer. 417—421.

Aldehyd $C_5H_{10}O$: Bildung desselben bei der Einwirkung von verd. Schwefelsäure auf Pentaglycol. Trennung vom gleichzeitig entstehenden Oxyd $C_{10}H_{20}O_2$ durch Destillation, vom ebenfalls gleichzeitig entstehenden, gleich hoch siedenden Methylisopropylketon durch Natriumbisulfit. Darstg. aus der Bisulfitverbindung. Eig., Identificirung desselben mit Isovaleraldehyd durch das mittels Oxydation (mit Silberoxyd) erhaltene dem isovaleriansaurem Silber identische Silbersalz. A. Fischer und B. Winter 316f.

- Aus dem Glykol $C_5H_{12}O_2$ (Butandiol-1, 3-Methyl-2) durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure neben einem Oxyd $C_{10}H_{20}O_2$ erhalten. Darstg., Eig., Oxydation. Identität desselben mit Methyläthylacetaldehyd. F. X. Schmalzhofer. 680—683.

Aldehydammoniak: Darstellung des Hexäthylidentetramins aus demselben. R. Kudernatsch. 137.

Aldehyd: Maßanalytische Bestimmung derselben, Beschreibung der Methode, Beleganalysen. M. Ripper. 1079f.

o-Aldehyd, aromatische: Condensation einiger mit Isohutyraldehyd. O. Herzog und O. Kruh. 1095.

Aldehyd der Fettreihe: Unterschied derselben von den aromatischen Aldehyden in dem Verhalten zu Alkalien (Aldolcondensation einerseits, Canizzaro's Reaction, i. e. Zerfall in Säure und Alkohol anderseits). Nachweis, dass auch Aldehyd der Fettreihe durch Alkalien eine der Canizzaro'schen Reaction analoge Veränderung erleiden, wenn sie am α -Kohlenstoffatome kein Wasserstoffatom enthalten. A. Franke. 1123f.

Aldehyd, polymere. Überführung derselben in polymere Bromaldehyd durch Einwirkung von Brom in der Kälte. Glatter und ausführlich beschriebener Verlauf dieser Reaction beim polymeren Isobutyraldehyd. A. Franke. 205—209.

Aldol: Einwirkung von Phenylhydrazin auf dasselbe; Bildung eines Pyrazolinderivates, des 1-Phenyl-5-Methylpyrazolins. Z. B. Trener. 1111f.

- aus Glyoxal und Isobutyraldehyd. Molekulargröße desselben. L. Kohn. 97.
- aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd durch Condensation mit Pottaschelösung entstehend, Darstg., Eig., Zus., Reduction desselben zu Pentaglycol; Oxydation zu Oxypivalinsäure und Dimethylmalonsäure; Acetylderivat, Constitution. Relative Beständigkeit desselben beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck (im Gegensatze zu andern Aldolen). L. Wessely. 216—234.
- aus Isobutyraldehyd und Furfurol: Darstg. desselben durch Condensation eines äquimolekularen Gemenges der beiden Aldehyde mittels concentrirter Pottaschelösung, Eig. (Leichter Zerfall in die Compo-

nen); Reduction desselben mittels Aluminiumamalgams zu einem Glykol, welches mit dem aus Isobutyraldehyd und Furfurol mittels alkoholischen Kalis gewonnenen identisch ist; Einwirkung von Hydroxylamin (Bildung von Isobutyraldehydoxim und Furfurolaldehydoxim.) G. Lindauer. 76 f.

Aldol aus Propionaldehyd und Acetaldehyd: Darstg. desselben aus dem molekularen Gemenge der beiden Aldehyde durch Einwirkung von Kaliumbicarbonat (Kaliumcarbonat wirkt zu heftig ein); Eig., Zus., Acetylderivat; Oximierung, Oxydation (Bildung von Methyläthylketon); Reduction (Bildung eines Glykols $C_5H_{12}O_2$); Überführung in Methyläthylakrolein durch Erhitzen am Rückflusskühler. F. X. Schmalzhofer. 675 f.

- $C_5H_{10}O_2$ aus Acet- und Propionaldehyd: Moleculargrösse desselben in frisch destillirtem Zustande (dünnflüssige Form) und nach längerem Stehen (zähe Form) ermittelt nach der neuen Dampfdichtebestimmungsmethode von Bleier und Kohn. L. Kohn. 92.
- $C_5H_{10}O_2$ aus Form- und Isobutyraldehyd: Moleculargrösse desselben. L. Kohn. 91.
- $C_6H_{12}O_2$ aus Isobutyraldehyd und Acetaldehyd. Moleculargrösse desselben. L. Kohn. 93.
- $C_6H_{12}O_2$: siehe Propionaldol.
- $C_7H_{14}O_2$ aus Acet- und Isovaleraldehyd: Moleculargrösse desselben. L. Kohn. 94.
- $C_7H_{14}O_2$ aus Isobutyraldehyd und Propionaldehyd: Moleculargrösse desselben. L. Kohn. 94.
- $C_9H_{18}O_2$ aus Isobutyraldehyd und Valeraldehyd: Moleculargrösse desselben. L. Kohn. 96.
- $C_{11}H_{22}O_2$: Darstg. desselben durch Condensation von Isobutyraldehyd und *o*-Oxybenzaldehyd mit Pottaschelösung sowohl, als auch mit conc. Salzsäure, Eig., Zus., Oxim, Reduction, Oxydation. O. Herzig und O. Kruh. 1095.
- $C_{12}H_{22}O_3$: Darstg. desselben aus dem Salicylaldehydäthyläther, Isobutyraldehyd und conc. Pottaschelösung, Eig., Zus., Reduction, Constitution. O. Herzog u. O. Kruh. 1108 f.

Aldolcondensation: Findet nur bei Fettaldehyden statt, die am α -Kohlenstoffatome ein Wasserstoffatom enthalten. A. Franke. 1122.

Aldole: Existenz derselben in verschiedenen Modificationen, u. zw. in einer (leicht) beweglichen und in einer zähen, beziehungsweise festen Form; Nachweis, dass den zähen, beziehungsweise festen Formen im Dampfzustande in der Nähe des Siedepunktes bei gutem Vacuum ein doppelt so grosses Moleculargewicht zukomme, als den beweglichen frisch destillirten. Leichter Übergang der beweglichen Form in die zähe, beziehungsweise feste (beim längeren Stehen) und umgekehrt der zähen (beziehungsweise festen) Form in die bewegliche (bei der Destillation im Vacuum). Erklärung dieses Verhaltens der Aldole. L. Kohn. 80—88.

Alkalien, verdünnte: Einwirkung derselben auf die Bromproducte der homologen Phloroglucine, u. zw. auf das Dibrommonomethylphloroglucin und auf das Monobromdimethylphloroglucin (Unvollständige Abspaltung des Broms) und auf das Tribromtrimethylphloroglucin (quantitative Abspaltung des Broms). K. Rohm. 502, 504, 507.

Alkohol: Siehe Aethylalkol.

Alkoholatsbestimmung im Chloralhydrat mittels der Zeisel'schen Methoxylbestimmungsmethode. F. Schmidinger. 36—38.

Alkoholisches Kali: Siehe Kali, alkoholisches.

Alkoxybestimmungsmethode (Zeisel): Gibt bei hochäthoxylirten Körpern der Phloroglucinreihe keine sehr genauen Werte. J. Herzig und M. Hauser. 872.

Alkyläther des Phloroglucins: Beiträge zur Kenntnis desselben, u. zw. des Monomethylphloroglucins; Nachweis, dass durch den Eintritt zweier Alkylgruppen in das Methylphloroglucin die dritte Hydroxylgruppe ebenso fixirt wird, wie beim Phloroglucin selbst. J. Herzig und F. Theuer. 852 f.

— Studien über dieselben. Ermittlung einer neuen, bequemeren Darstellungsmethode derselben. (Reduction von 1, 3, 5-Dinitroalkoxyverbindungen, zu Diamidoalkoxyverbindungen und Hydrolyse der letzteren.) Darstg. des Monomethyl- und des Monoäthyläthers des Phloroglucins nach der neuen Methode und Eigenschaften derselben. J. Herzig und T. Aigner. 433—445.

— Beiträge zur Kenntnis derselben, u. zw. des Dimethylphloroglucinäther. J. Herzig und M. Hauser. 866 f.

— Studien über dieselben, u. zw. über den Trimethyläther des Phloroglucins. J. Herzig und H. Kaserer. 875 f.

Allotrope Modificationen: siehe Modificationen, allotrope.

Aluminiumamalgam: Zur Reduction von Aldolen zu den entsprechenden Glykolen geeignet. G. Lindauer. 77.

— Zur Reduction des Acetylacetons ungeeignet. F. Gach. 99 f.

Ameisensäure: Beschleunigende Wirkung derselben bei der Oxydation von Indigo durch Chromsäure. G. v. Georgievics und L. Springer. 417.

Amid der γ -Pyridincarbonsäure: siehe γ -Pyridincarbonsäureamid.

1, 3-Amido-4-Chlorbenzol: siehe Chlor-*m*-Phenylendiamin-*as*.

Amidoderivate des Methylphloroglucins: siehe unter Methylphloramin und Bisäthylaminokresol.

1-Amido-2, 4-Dimethylbenzol: siehe *m*-Xylidin.

Amidodimethylphloroglucinchlorhydrat: siehe Chlorhydrat des Amidodimethylphloroglucins.

Amidogruppe: Leichte Beweglichkeit derselben in der Chinolin- α -Aminsäure bedingt durch die benachbarte Carboxylgruppe. A. Kirpal. 960.

Amidokresorcin: siehe Methyl-1-Dioxy-2, 4-Amino-6-Benzen.

1-Amido-4-Methylbenzol: siehe *p*-Toluidin.

Amidomethylresorcin, symmetrisches: siehe Methyl-1-Dioxy-2, 6-Amino-4-Benzen.

2-Amidophenol- (3, 5-Dimethoxy) chlorhydrat: siehe Chlorhydrat des 3, 5-Dimethoxy-2-Amidophenols.

4-Amidophenol- (3, 5-Dimethoxy) chlorhydrat: siehe Chlorhydrat des 3, 5-Dimethoxy-4-Amidophenols.

4-Amidophenol (2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy): Oxydation desselben zu einem Chinon durch Eisenchloridlösung. K. Könyö. 428 f.

Amidomethylresorcin: siehe Methylphloramin.

Amidoterephthalsäurebenzylester: siehe Benzylester der Amidoterephthalsäure.

Aminoäthylschwefelsäure: Acidität derselben. H. Meyer. 919.

Aminoarachinsäure: Acidität derselben. H. Meyer. 918.

Aminocaprylsäure: Acidität derselben. H. Meyer. 918.

β -Aminoisovaleriansäure: Acidität derselben. H. Meyer. 919.

α -Aminonicotinsäureamid: Darstg. Eig., Zus. A. Kirpal. 992 f.

α -Aminonicotinsäuremethylester: Siehe Methylester der α -Aminonicotinsäure.

Aminopyridincarbonsäuren: Acidität derselben. H. Meyer. 935 f.

Aminosäuren: Acidimetrisches Verhalten derselben, in erster Linie bedingt durch den Charakter der dem Stickstoffe zunächst benachbarten Atome, Illustration der Richtigkeit dieses Satzes durch gruppenweise Zusammenstellung verschiedener Aminosäuren. H. Meyer. 913—948.

Ammonacetat: Zur Ausfällung der Harnsäure aus Harn zwecks quantitativer Bestimmung der letzteren geeignet. A. Jolles. 341 f.

Ammoniak: Einwirkung desselben auf Cantharidin, Bildung von Cantharidinimid. H. Meyer. 966 f.

— Einwirkung desselben auf Cantharidinmethylester; Bildung von Cantharidinmethylimid. H. Meyer. 974 f.

— Einwirkung desselben auf Methylphloroglucin; Bildung eines Methylphloramins (Methyl-1-Dioxy-2, 6-Amino-4-Benzens oder Methyl-1-Dioxy-2, 4-Amino-6-Benzens) analog der Bildung des Phloramins aus Phloroglucin und Ammoniak. A. Friedl. 487 f.

— Abspaltung desselben bei der Synthese von Indolinbasen. K. Brunner. 156 f., 183.

— (alkoholisches.): Einwirkung desselben auf Methylphloroglucin; Bildung von Phloramin wie bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak, aber erst nach längerer Zeit. A. Friedl. 488.

— — wirkt auf das Oxyd $C_{10}H_{20}O_2$ (aus Pentaglycol) auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 150° nicht ein. A. Fischer und B. Winter. 309.

Ammoniumbase des Rosanilins: Darstg. und Eig. derselben. G. v. Georgievics. 407 f.

Ammoniumsalz der Methylchloresäure: Darst., Eig., Zus. R. Andreasch. 294.

— der Methylviolursäure: Darstg., Eig., Zus. R. Andreasch. 288.

Ammoniumsalze: Annahme der primären Entstehung solcher bei der Methylphloraminbildung. A. Friedl. 487.

Ammonsulfat: Bildet sich nicht bei der Oxydation von Harnsäure oder Harnstoff durch Permanganat in saurer Lösung. A. Jolles. 333.

Ammoniumuranylacetat: Verhalten desselben gegen Wasser beim Kochen am Rückflusskühler, Bildung eines Ammoniumhexauranates ($[\text{NH}_4]_2\text{O} \cdot 6\text{UO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$). J. Zehenter. 251 f.

Amylnitrit: Einwirkung desselben auf den Dimethylphloroglucinmonomethyläther; Bildung eines Chinonoxims. C. Bosse. 1024 f.

Andalusit: Versuche, die Constitution desselben und dessen Isomerie mit Disthen aufzuklären. K. Zulkowsky. 1086 f.

Anhydrid der Cinchomeronsäure: siehe Cinchomeronsäureanhydrid.

— der 3-Nitrophthalsäure: Darstg., Eig., Zus.; Esterification. R. Wegscheider und A. Lipschitz. 793 f.

Anilindoppelverbindung des 2, 4, 6-Trinitro-1-Äthylbenzols, Darstg., Eig., Zus. Zur Reinigung der Nitroverbindung geeignet. G. Weisweiler. 44—47.

Anisol (2, 4 - Diamido -3, 5-Dioxy): siehe 1, Methoxy-2, 4-Diamido-3, 5-Dioxybenzol.

Anisol-3, 5-Dinitro: siehe Dinitroanisol.

Anlagerung, Nebeneinanderverlaufen derselben mit Umlagerung (beim Cinchonin): Atomistisch-kinetische Auffassung dieser Reaction. R. Wegscheider. 372 f.

Anthranilsäure: Acidität derselben. H. Meyer. 929.

Antike Bronze aus Ephesus: Chemische Untersuchung einer solchen. K. Natterer. 256 f.

Apophyllensäure: Acidität derselben. H. Meyer. 937.

Apparat, zur Beobachtung der Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln. Beschreibung desselben. V. v. Cordier. 185 f.

— zur Entwicklung eines gleichmässigen Stromes von Chlor. Beschreibung desselben. V. v. Cordier. 192.

— zur Ermittlung des Einflusses von Ozon auf die Entzündlichkeit dünner Schichten von Wasserstoffknallgas dienend. F. Emich. 1066.

— zur Ermittlung der Leitfähigkeit gepresster Pulver: Beschreibung und Handhabung desselben. F. Streinz. 463 f.

— zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harn (modificirter Knop'scher Azotometer). Beschreibung und Anwendung desselben. A. Jolles. 334 f.

Arekaidin: Acidität desselben. H. Meyer. 927.

α -Asparagin: Acidität desselben (weit mehr sauer als β -Asparagin.) H. Meyer. 921.

β -Asparagin: Acidität desselben (weit weniger sauer als α -Asparagin). H. Meyer. 921.

Asparaginsäuren: Acidität derselben. H. Meyer. 920.

Aurichlorat der Dimethylcincholoiponsäure: Darstg., Eig., Zus., Zd. H. Skraup. 894.

- des Isomerochinins: Darstg., Eig., Zus. Zd. H. Skraup. 531 f.
- des *Pr*-1 *n*-Phenyl-3, 3-Dimethylindolinol (2): Darstg., Eig. K. Brunner. 176.
- des Trimethylcincholoiponsäureesterchlorides: Darstg., Eig., Zus. Zd. H. Skraup. 898.

Austrium (Linnemann): Nachweis, dass das von Linnemann als Austrium bezeichnete, neue Element (aus dem Orthit von Arendal) identisch mit Gallium ist. R. Pribram. 148.

Azofarbstoff $C_{12}H_{11}N_4Cl$: Siehe Benzolazo-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.

- $C_{14}H_{15}N_4Cl$: Siehe *as. m*-Xylolazo-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.

Azofarbstoffe aus β -Naphthol und den Monosulfosäuren des α -Naphthylamins. Darstg. von sieben verschiedenen. Eig., Zus. G. v. Georgievics. 83 f.

- aus β -Naphthol und den Monosulfosäuren des α -Naphthylamins: Verhalten derselben gegen Schafwolle. G. v. Georgievics und L. Springer. 875 f.

Azotometer (Knop'scher): Anwendung desselben in modificierter Form zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harne. A. Jolles. 334 f.

B.

Baryumsalz der Methylidilitursäure: Darstg., Eig., Zus. R. Andreasch. 295.

- der Methylviolursäure: Darstg., Eig., Zus. R. Andreasch. 289.

Base (E. Fischer'sche): Aufklärung der Constitution derselben; siehe auch unter *Pr-n*-Methyl-2-Methylen-3, 3-Dimethylindolin. K. Brunner. 156 f.

- $C_{12}H_{15}N$: siehe *Pr-n*-Methyl-2-Methylen-3, 3-Dimethylindolinon. (Fischer'sche Base).
- $C_{16}H_{17}NO$: Siehe *Pr-1n*-Phenyl-3, 3-Dimethylindolinol (2).
- $C_{17}H_{17}N$: siehe *Pr-1*-Phenyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolin.

Basen (Schiff'sche): Bildung derselben neben Hexäthylidentetramin beim Erhitzen von Aldehydammoniak mit concentrirtem wässerigen Ammoniak. R. Kudernatsch. 137.

Baumwolle: Ätzen von Indigblau auf denselben durch Oxydation mittels Chromsäure bei Gegenwart von Oxalsäure; Aufklärung dieses Verfahrens. G. v. Georgievics und L. Springer 413—421.

Benzaldehyd: Bildung desselben bei dem Versuche, Nitroterephthalsäure mit Benzylalkohol und Salzsäure zu verestern. (Gleichzeitige Reduction der Nitrosäure zur Amidosäure.) R. Wegscheider. 631.

- Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Natronlauge auf denselben. C. Pomeranz 389 f.
- Condensation desselben mit Phenylmethylpyrazolin, Bildung eines Körpers $C_{17}H_{16}N_2$. G. B. Trener. 1119.

- Benzerythren** (Schmidt und Schulz): Vielleicht identisch mit dem Cracken. J. Claudy und J. Fink. 134 f.
- Benzilphtalimid**: Acidität desselben. H. Meyer. 943.
- Benzin**, aus Rückständen gecracktes: Nachweis eines beträchtlichen Gehaltes von Benzol und Toluol in denselben. J. Claudy und J. Fink. 119.
- Benzoessäure**: Beschleunigt die Oxydation von Indigo durch Chromsäure. G. v. Georgievics und L. Springer. 417.
- (2, 4-Dinitro): siehe 2, 4-Dinitrobenzoessäure.
- Benzolazo - 4 - Chlor - *m* - Phenylendiamin**: Aus Diazobenzol und 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin. Darstg., Eig., Zus., Constitution. P. Cohn und M. Fischer. 276.
- Benzol** (1-Methyl-2, 4, 6-Triox-3. 5-Diamido): siehe 3, 5-Diamido-2, 4, 6-Trioxytoluol.
- Benzoylchlorid**: Einwirkung desselben auf Hexäthylidentetramin, Bildung eines schlecht charakterisierten Additionsproductes ($C_{12}H_{24}N_4 \cdot 3 C_6H_5COCl$). R. Kudernatsch. 140.
- Einwirkung desselben auf α - und β -Isocinchonin. Zd. H. Skraup und R. Zwerger. 550.
- Benzoylderivat** des 4-Chlor-*m*-Phenylendiamins: siehe Dibenzoyl-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.
- des Papaverinols: Darstg., Eig., Zus. L. Stuchlik. 822.
- des Phloroglucinmonomethyläthers: siehe Dibenzoylphloroglucinmonomethyläther.
- β -Benzoylpicolinsäure-*p*-Carbonsäure**: Darstg. derselben durch Oxydation der *p*-Toluylpicolinsäure mittels Permanganat. Eig., Zus. H. L. Fulda. 984 f.
- Benzyläther** des Dimethylphloroglucins: siehe Dibenzyl- und Tribenzyläther des Dimethylphloroglucins.
- des Phloroglucins: siehe unter Dibenzyläther und Tribenzyläther des Phloroglucins.
- Benzylalkohol**: Veresterungsversuche mit demselben. R. Wegscheider. 630 f.
- Bildung desselben aus Benzaldehyd durch Behandlung mit Kalilauge; (Canizzaro's Reaction). Auffindung einer analogen Reaction in der Fettreihe. A. Franke. 1122.
- Benzylchloryd**: Einwirkung desselben auf Phloroglucin und Dimethylphloroglucin (reagiert vollständig verschieden von den niederen Halogenalkylen). F. Kaufler. 997 f.
- Benzylester** der Amidoterephthalsäure; Bildung desselben bei der Veresterung der Nitroterephthalsäure mittelst Benzylalkohol und Salzsäure. Eig., Zus. R. Wegscheider. 633 f.
- Bernsteinsäure**: Beschleunigt die Oxydation von Indigo durch Chromsäure. G. v. Georgievics und L. Springer. 417.
- Betaïn** aus dem γ -Pyridincarbonsäureester-Jodmethylat: siehe γ -Pyridincarbonsäuremethylbetaïn.
- Betaïne**: Acidität einiger. H. Meyer. 736.

Bisäthylaminokresol: Bildung desselben bei der Einwirkung von Äthylamin auf Methylphloroglucin (analog der Bildung des Bisäthylaminophenols aus Phloroglucin und Äthylamin), Eig. (Außerordentliche Luftempfindlichkeit, die eine Isolierung der Base unmöglich macht); Chlorhydrat. A. Friedl. 493 f.

Bisäthylaminokresolchlorhydrat: siehe Chlorhydrat des Bisäthylaminokresols.

Bisdiäthylammoniumsalz des Methylphloroglucins: Bildung desselben bei der Einwirkung von Diäthylamin auf Methylphloroglucin, Eig. Zus. A. Friedl. 495 f.

Blausäure: Als Spaltungsproduct des α -Oxyisobutyraldehydoxims neben Aceton nachgewiesen. A. Franke. 211, 215.

Bleier-Kohn'sches Dampfdichtebestimmungsverfahren: siehe Dampfdichtebestimmungsverfahren (Bleier-Kohn).

Bleisalz der Methyldilutursäure: Darstg., Eig. Zus. R. Andreasch. 296.

— Methylviolursäure: Darstg., Eig., Zus. R. Andreasch. 290.

— der Nitroterephthalsäure: Darstg., Eig., Zus. K. Wegscheider. 625 f.

Brenzcatechin: Darstg., Eig., Zus. Constitution einiger Derivate desselben. O. Wisinger. 1007—1020.

Brenzschleimsäure: Bildung derselben in untergeordneter Menge bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Furfurol und Isobutyraldehyd. G. Lindauer. 73.

Brenztraubensäurephenylhydrazon: Acidität desselben. H. Meyer. 938.

Brom: Einwirkung desselben auf eine Cincholoiponsäure und auf deren Diäthylester behufs Feststellung der gesättigten, resp. ungesättigten Natur dieser Verbindungen. Zd. H. Skraup. 899.

— Leichte Austauschbarkeit desselben gegen Acetyl (Bildung von Triacetyltrimethylphloroglucin aus Tribromtrimethylphloroglucin). K. Rohm. 508.

— Einwirkung desselben auf polymere Aldehyde; Bildung von polymeren Monobromaldehyden. Glatter und eingehend studierter Verlauf dieser Reaction beim Paraisobutyraldehyd. A. Franke. 205—209.

Bromäthylat des Papaverinols: Darstg., Eig., Zus. L. Stuchlik. 826.

Bromaldehyde, polymere: Bildung derselben bei der Einwirkung von Brom auf polymere Aldehyde. A. Franke. 205—209.

p-Brombenzoylderivat des Papaverinols: Darstg., Eig., Zus. L. Stuchlik. 823.

Bromcracken: siehe Dibromcracken.

Bromderivat des Monomethylphloroglucindimethyläthers: siehe Dibrommonomethylphloroglucindimethyläther.

Bromhydrat des Hexäthylidentetramins: Darstg., Eig., Zus. R. Kudernatsch. 143 f.

Bromirung, homologer Phloroglucine: Darstg. eines Dibrommonomethylphloroglucins aus Monomethylphloroglucin, eines Monobromdimethylphloroglucins aus Dimethylphloroglucin und eines Tribromtrimethylphloroglucins aus Trimethylphloroglucin durch Einwirkung von Brom in Eisessiglösung. K. Rohm. 498—512.

α -Bromisobutyraldehyd, monomerer: Aus dem trimolekularen Bromisobutyraldehyd durch andauerndes Erhitzen auf 160°. Darstg., Eig., Zus., Constitution. A. Franke. 210—215.

- polymerer: Glatte Bildung desselben bei der Einwirkung von Brom auf trimolekularen Isobutyraldehyd in der Kälte, Darstg., Eig., Zus., Constitution. Überführung desselben in den monomeren Bromisobutyraldehyd durch andauerndes Erhitzen auf 160°, Identität mit dem von Lipp beschriebenen Parabromisobutyraldehyd. A. Franke. 205—209.

Brommethyldilitursäure: siehe Methylbromdilitursäure.

2-Brom-2-Methylproponal: siehe Proponal (2-Methyl-2-Brom).

Bromoxylderivat: Auffassung des Tribrommethylphloroglucins als solches (Benedikt), wodurch der glatte Austausch des Broms gegen Acetyl einfach erklärt erscheint. K. Rohm. 509.

Bromterephthalsäure: Darstg. derselben aus der Amidosäure, Eig., Esterifizierung mit Salzsäure und Methylalkohol, mit Schwefelsäure und Methylalkohol, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz und durch Einwirkung von Methylalkohol im Rohr. R. Wegscheider und K. Bittner. 638 f.

Bromwasserstoff: Einwirkung desselben auf Dimethylcincholoiponsäure behufs Feststellung der gesättigten, bezw. ungesättigten Natur derselben; Bildung des bromwasserstoffsäuren Salzes der Dimethylcincholoiponsäure. Addition findet nicht statt. Zd. H. Skraup. 900.

- Einwirkung desselben auf das Oxyd $C_{10}H_{20}O_2$ (aus Pentaglycol); Nachweis von Dimethyltrimethylenbromid unter den hierbei entstehenden Producten. A. Fischer und B. Winter. 309 f.

Bromwasserstoffsäure Salze: siehe Bromhydrate.

Bronze, antike aus Ephesus: Chemische Untersuchung einer solchen. K. Natterer. 256 f.

Butanal-2-Methyl: siehe Methyläthylacetaldehyd.

Butan-2-Methyl-1, 3-Diol: siehe Glycol $C_5H_{12}O_2$.

Butanon-2-Methyl-3: siehe Isopropylmethylketon.

C.

Cadmiumsalz der β -Benzoylpicolinsäure-*p*-Carbonsäure: Darstg., Eig., Zus. H. L. Fulda. 985 f.

- der Methyldilitursäure: Darstg., Eig., Zus. R. Andreasch. 296.
- der Methylviolursäure: Darstg., Eig., Zus. R. Andreasch. 290.
- der β -Phenylpyridylketon - *p*-Carbonsäure: Darstg., Eig., Zus. H. L. Fulda. 991.

Calciumsalz der α -Methyl- β -Oxybuttersäure: Darstg., Eig., Zus. F. X. Schmalzhofer. 685.

- der Methylviolursäure: Darstg., Eig., Zus. R. Andreasch. 289.

Canizzaro's Reaction (Überführung von Benzaldehyd in Benzoësäure und Benzylalkohol): Ermittlung des zeitlichen Verlaufes derselben. C. Pomeranz. 390 f.

— — Analogon derselben in der Fettreihe. A. Franke. 1122.

Cantharidin: Einwirkung von Ammoniak auf dasselbe, Bildung von Cantharidinimid. H. Meyer. 965 f.

Cantharidinäthyllactam: Darstg., Eig. Krystallform, Identität mit dem von Anderlini beschriebenen Producte. H. Meyer. 971.

Cantharidindimethylester: Einwirkung von Ammoniak auf denselben, Bildung von Cantharidinimid und von Cantharidimethylimid. H. Meyer. 974 f.

Cantharidinimid: Bildung desselben neben Cantharidinmethylimid bei der Einwirkung von Ammoniak auf Cantharidindimethylester. Eig., Zus., Constitution. Verhalten desselben gegen Alkali. H. Meyer. 969 f., 974 f.

Cantharidinimidkalium: siehe Kaliumsalz der Lactamocantharidinsäure.

Cantharidinphenylhydrazid: siehe Phenylhydrazid des Cantharidins.

Carbinolbase des Rosanilins: Darstg., Verhalten derselben. G. v. Georgievics. 407—412.

Cincholoiponsäure: Feststellung der Constitution derselben als einer Piperidin-3-Methyl-4-Äthylsäure (König's) durch Abbau derselben zu einer stickstofffreien Säure $C_5H_{12}O_6$ und Bestimmung der Constitution dieser Säure durch Synthese derselben aus Methylglutaconsäureester und Malonester als Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure. Zd. H. Skraup. 879 f.

— salzsaure: Überführung derselben in Jodmethylcincholoiponsäurediäthylester. Zd. H. Skraup. 889 f.

Cinchomeronaminsäure: Darstg. derselben aus Cinchomeronsäuremonomethylester. Eig., Zus., Überführung derselben in Cinchomeronsäuremethylester. A. Kirpal. 963 f.

Cinchomeronsäure: Verbesserte Darstellungsweise derselben aus Chinin. Überführung derselben in Cinchomeronsäuremethylester behufs Darstellung der γ -Pyridincarbonsäure. L. Ternájkó. 448 f.

— Acidität derselben. H. Meyer. 934.

Cinchomeronsäureimid: Acidität desselben. H. Meyer. 944.

Cinchomeronsäuremonomethylester: siehe Monomethylester der Cinchomeronsäure.

Cinchomeronsäuremonomethylester-Silbersalz: siehe Silbersalz des Cinchomeronsäuremonomethylesters.

Cinchonin: Beiträge zur Kenntnis der Constitution desselben, Nachweis, dass der Cincholoiponsäure die Constitution des Piperidin-3-Methylsäure-4-Äthylsäure zukommt. Zd. H. Skraup. 879 f.

— Nachweis, dass dasselbe auch durch wiederholtes Umkrystallisieren des Bisulfates nicht vollständig von Cinchotin befreit werden kann, es also zweifelhaft ist, ob jemals völlig reines Cinchonin hergestellt wurde. Zd. H. Skraup. 519.

Cinchonin: Umlagerung desselben in α - und β -Isocinchonin; Nachweis, dass durch conc. Schwefelsäure im wesentlichen nur α - und β -Isocinchonin gebildet wird. Zd. H. Skraup. 512—519.

— Umlagerung desselben in α -*i*-Isocinchonin und gleichzeitige Bildung von Additionsproducten bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren. Theoretische Bemerkungen über diese Reaction. R. Wegscheider. 361—387.

Cinchoninsäure: Nachweis derselben unter den Oxydationsproducten des β -Isocinchonins. Zd. H. Skraup. 528 f.

— Acidität derselben. H. Meyer. 934.

Cinchotin: Nachweis, dass dasselbe auch durch öfteres Umkrystallisieren des Cinchoninbisulfates nicht vollständig entfernt werden kann. Zd. H. Skraup. 519.

Citronensäure: Beschleunigt die Oxydation von Indigo mit Chrmsäure. G. v. Georgievics und L. Springer. 417.

Chemische Kinetik: Siehe Kinetik, chemische.

Chinaalkaloide: Beitrag zur Kenntnis der Constitution derselben; Nachweis, dass der Cincholoiponsäure die Constitution einer Piperidin-3-Methylsäure-4-Äthylsäure zukommt. Zd. H. Skraup. 879 f.

Chinin: Beiträge zur Kenntnis der Constitution desselben. Zd. H. Skraup. 879 f.

— Verbesserte Darstellungsweise der Cinchomeronsäure aus demselben. L. Ternájkó. 448.

Chinolin- α -Aminsäure: Umwandlung derselben in einen sauren Ester durch Erhitzen mit Methylalkohol im Rohr. Identität dieses Esters mit dem aus Chinolinsäureanhydrid und Methylalkohol erhaltenen, bisnun fälschlich als Chinolinsäure- β -Methylester bezeichneten, sauren Ester, Rückschluss auf die Constitution dieses Esters; Darstg. derselben aus Chinolinsäuremonomethylester und Ammoniak. A. Kirpal. 959 f.

Chinolinsäure: Richtigstellung der Constitution des sauren Methylesters derselben (erhalten aus dem Anhydrid und Methylalkohol.) A. Kirpal. 957 f.

— Acidität derselben. H. Meyer. 934.

Chinolinsäureanhydrid: Condensation desselben mit Toluol durch Aluminiumchlorid zu *p*-Tolupicolinsäure. H. L. Fulda. 981.

Chinolinsäureimid: Acidität desselben. H. Meyer. 943.

Chinolinsäure- α -Methylester: Erkennung des aus Chinolinsäureanhydrid und Methylalkohol erhaltenen sauren Esters als solchen (entgegen der früheren Annahme der Constitution eines Chinolinsäure- β -Methylesters.)

— Überführung desselben in Chinolin- α -Aminsäure; Darstg. desselben aus Chinolin- α -Aminsäure. A. Kirpal. 957 f.

Chinolinsäure- β -Methylester: Nachweis, dass der so bezeichnete saure Ester aus Chinolinsäureanhydrid und Methylalkohol als Chinolinsäure- α -Methylester anzusprechen ist. A. Kirpal. 957 f.

Chinon (3,5-Diäthoxy): Siehe 3, 5-Diäthoxychinon.

Chinon (3, 5-Dimethoxy): Siehe 3, 5-Dimethoxychinon.

— (2, 6-Dioxy-3, 5-Dimethyl): siehe Dioxy-*m*-Xylochinon.

Chinonimidderivat (Dimethyldiamidochlorphenazin): Aus 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin und *p*-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat. Darst., Eig., Überführung in einen blauen Farbstoff durch Behandeln mit Salpetersäure. P. Cohn und A. Fischer. 277.

Chlor: Einwirkung desselben auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln. V. v. Cordier. 184—199, 655—670.

Chloralalkoholat: Quantitativer Nachweis desselben im Chloralhydrat mittels der Zeisel'schen Alkoxybestimmungsmethode; Belegbestimmungen. Fr. Schmidinger. 36—38.

Chloralhydrat, arzneilich zu verwendendes: Quantitative Bestimmung eines etwaigen Gehaltes an Chloralalkoholat mittels der Zeisel'schen Alkoxybestimmungsmethode. Fr. Schmidinger. 36—38.

4-Chlor-1, 3-Amidobenzol: siehe Chlor-*m*-Phenylendiamin as.

Chlorbaryum: Zur Ausfällung der Harnsäure aus Harn nicht geeignet (im Gegensatz zu den Angaben von Byasson und Gellmuyden). A. Jolles. 338.

Chlorbenzylat des Papaverinols: Darstg., Eig., Zus. L. Stuchlik. 827.

4-Chlor-1, 3-Dinitrobenzol: Reduction desselben zu 4-Chlor-1, 3-Diamidobenzol durch Zinnchlorür und Salzsäure. P. Cohn und A. Fischer. 268.

Chlorhydrat des Amidodimethylphloroglucins: Aus Nitrosodimethylphloroglucin durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure. Darstg., Eig., Zus., Pentaacetylderivat, Constitution; Oxydation desselben mittels Eisenchlorid zu Dioxy-*m*-xylochinon. H. Brunnmayr. 6—10.

— des Bisäthylaminokresols: Darstg., Eig., Zus. A. Friedl. 494 f.

— des Chlor-*m*-Phenylendiamins: Eig., Zus. P. Gohn und A. Fischer. 270 f.

— des 2, 4-Diamido-1-Äthylbenzols: Darstellung desselben aus 2, 4-Dinitro-1-Äthylbenzol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, Eig., Zus., Constitution, Acetylderivat. G. Weisweiler. 41—44.

— des Diamidoanisols: Darstg. desselben aus Dinitroanisol durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure; Eig., Zus., Überführung desselben in den Phloroglucinmonomethyläther durch Kochen mit Wasser. J. Herzig und F. Aigner. 435 f.

— des 2, 4-Diamido-3, 5-Dioxyanisols: Aus dem Dinitrophloroglucinmonomethyläther durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure, Eig. (Luftempfindlichkeit), Überführung in ein beständiges Acetylderivat. H. Weidel und J. Pollak. 26 f.

— des Diamidooxäthylbenzols: Aus Trinitro-1-Äthylbenzol durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure statt des zu erwartenden Triamido-1-Äthylbenzolchlorhydrates. Darstg., Eig., Zus., Constitution, Acetylderivat, Überführung in Äthylphloroglucin mit Wasser. G. Weisweiler. 46 f.

Chlorhydrat des Diamidophenetols: Darstg. desselben aus Dinitrophenetol durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure. Eig., Zus., Überführung in den Phloroglucinmonoäthyläther durch Kochen mit Wasser. J. Herzig und F. Aigner. 444.

- des 3, 5-Diamido-2, 4, 6-Trioxytoluols: Durch Reduction des Dinitrosomethylphloroglucins mittels Zinn und Salzsäure erhalten, Eig. (außerordentliche Zersetzlichkeit); Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf dasselbe (Bildung eines Pentaacetylderivates und eines noch höher acetylierten Productes). H. Weidel und J. Pollak. 56 f.
- des 3, 5-Dimethoxy-2-Amidophenols: Aus 3, 5-Dimethoxy-*o*-Chinon-2-Monoxim durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure. Darstg., Eig., Zus., Überführung in das 3, 5-Dimethoxy-Carbonyl-2-Amidophenol, Constitution. H. Weidel und J. Pollak. 30.
- des 3, 5-Dimethoxy-4-Amidophenols: Aus dem 3, 5-Dimethoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Darstg., Eig., Zus.; Oxydation desselben zu 3, 5-Dimethoxychinon, Constitution. H. Weidel und J. Pollak. 32.
- des Dioxytriamidotoluols: Aus dem Monoxim des Dinitrosomethylphloroglucins durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure. Eig., Zus. H. Weidel und J. Pollak. 60.
- des Hexäthylidentetramins: Darstg., Eig., Zus. R. Kudernatsch. 142 f.
- des β -Isopseudocinchonins: Darst., Eig., Zus. (sicher verschieden vom Chlorhydrate des β -Isocinchonins). Zd. H. Skraup.
- des 3-Methoxy-1, 5-Dioxy-4-Amido-Xylols: Darstg. desselben aus dem entsprechenden Oxim durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Eig., Zus., Tetraacetylderivat, Oxydation desselben zu 3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon. C. Bosse. 1026.
- — Bildung desselben bei der Reduction des entsprechenden Oximäthers, Identität mit dem aus dem Oxim gewonnenen Chlorhydrat. C. Bosse. 1035 f.
- des 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenols: Darstg. desselben durch Reduction des Nitrosomethylphloroglucinmonomethyläthers mittels salzsäurehaltiger Zinnchlorürlösung. Eig., Zus., Constitution.
- des Methylphloramins: Durch Auflösen von frisch dargestelltem Methylphloramin in verd. Salzsäure unter Ausschluss von Luft. Darstg., Eig. (Krystallform), Zus. A. Friedl. 489.
- des *p*-Nitrosodimethylanilins: Einwirkung desselben auf 4-Chlor-*m*-phenylendiamin; Bildung eines Eurhodinfarbstoffes (des Dimethyldiamidochlorphenazins.) P. Cohn und A. Fischer. 277.
- des Papaverinols: Darstg., Eig., Zus., Physiologische Wirkung.
- des Phenylmethylpyrazolins: Darst., Eig., Zus. G. B. Trener. 1118.
- der β -Phenylpyridylketon-*p*-Carbonsäure: Darstg., Eig., Zus. H. L. Fulda. 990.
- des γ -Pyridincarbonsäuremethylesters: Darstg., Eig., Zus. L. Ternájkó. 454.

Chlorkohlensäureester: Einwirkung desselben auf Phloroglucin, Bildung eines Phloroglucinträthyltrikohlensäureesters (Derivat der Phenolform des Phloroglucins.) F. Kaufler. 995.

Chlormethylat des Papaverinols: Darstg., Eig., Zus. L. Stuchlik. 825.

Chlor-Methyldilitursäure: Siehe Methylchlordilitursäure.

Chloroplatinat des 4-Chlor-*m*-Phenylendiamins: Darstg., Eig., Zus. P. Cohn und A. Fischer. 271.

- des Dimethylamins: Zur Identificirung der Base hergestellt. Zd. H. Skraup. 906.
- des Dimethylcincholoiponsäureesters: Darstg., Eig., Zus. Zd. H. Skraup. 892.
- des Hexäthilidentetramins: Darstg., Eig., Zus. R. Kudernatsch. 143.
- des Papaverinols: Darstg., Eig., Zus. L. Stuchlik. 820.
- des Pr-1-Penyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolinons. Darstg., Eig., Zus., Constitution. K. Brunner. 170.
- der γ -Pyridincarbonsäure: Darstg., Eig., Zus., Krystallform, Identität mit dem von Brezina beschriebenen Platindoppelsalze. L. Ternájdó. 453.
- des γ -Pyridincarbonsäuremethylbetaïns: Darstg., Eig., Zus., Krystallform. L. Ternájdó. 457.
- des γ -Pyridincarbonsäuremethylesters: Darst., Eig., Zus. L. Ternájdó. 454.
- des Trimethylcincholoiponsäurediäthylesterchlorides: Darstg., Eig., Zus. Zd. H. Skraup. 898.

Chlor-*m*-Phenylendiamin as: Aus 4-Chlor-1, 3-Dinitrobenzol durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure. Darstg., Eig., Zus. Krystallform; Derivate. Überführung in Trichlorbenzol (1, 2, 4), Constitution, Identität mit dem »Nerogen«, dem nach den Angaben eines Patentes die Constitution eines Chlor-*m*-Phenylendiamins zukommt. P. Cohn und A. Fischer. 267—278.

Chlor-*m*-Phenylendiamin (1, 3, 5): siehe »Nerogen.«

Chlorzink, alkoholisches: Zur Überführung des Isobutylidendiphenylhydrazins in ein Indolinolderivat unbrauchbar. K. Brunner. 173.

Cholestrophan: Siehe Dimethylparabansäure.

Chromisalz des Acetylacetons: Darstg. desselben aus Chrom, Anitrat und Acetylaceton in alkoholischer Lösung, Eig. (unzersetzt sublimirbar) Zus., Dampfdichte. F. Gach. 108.

Chromsäure: Oxydation des Indigos durch dieselbe bei Anwesenheit von Oxalsäure, Versuche zur Aufklärung der beschleunigenden Wirkung der Oxalsäure bei dieser Reaction. G. v. Georgievics und L. Springer. 413—421.

Chroolepus Jolithus: siehe Trentefolia Jolithus.

Cobalt: Siehe Kobalt.

Constitution des Aldehydes $C_5H_{10}O$. F. X. Schmalzhofer. 682.

- des Aldehydes $C_5H_{10}O$. (Aus Pentaglycol durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure erhalten.) A. Fischer und B. Winter. 317.
- des Aldols $C_5H_{10}O_2$ (aus Acetaldehyd und Propionaldehyd). F. X. Schmalzhofer. 671 f.
- des Andalusits und Disthens. K. Zulkowski. 1086.
- der Base $C_{12}H_{15}N$ (E. Fischer'sche Base). K. Brunner. 156 f.
- des Bromisobutyraldehydes und Oxyisobutyraldehydes. A. Franke. 211.
- des Cantharidinmethylimids. H. Meyer. 975 f.
- des Cantharidinphenylhydrazids. H. Meyer. 978.
- der Chinaalkaloide: Beiträge zur Kenntnis derselben; Nachweis, dass der Cincholoiponsäure die Constitution einer Piperidin-3-Methylsäure-4-Äthylsäure zukommt. Zd. H. Skraup. 879 f.
- des Chinolinsäuremonomethylesters. A. Kirpal. 957 f.
- der Cinchomeronsäure (Goldschmidt und Strache). A. Kirpal. 964.
- des 3, 5-Diäthoxychinons. H. Weidel und J. Pollak. 34.
- des 2, 4-Diamido-1-Äthylbenzolchlorhydrates. G. Weisweiler. 41.
- des 2, 4-Diamido-3, 5-Dioxyanisols. H. Weidel und J. Pollak. 26.
- des Dibromparaoxyptalamels. H. Meyer. 264.
- des 3, 5-Dimethoxy-4-Amidophenolchlorhydrates. H. Weidel und J. Pollak. 32.
- des 3, 5-Dimethoxy-2-Amidophenolchlorhydrates. H. Weidel und J. Pollak. 30.
- des 3, 5-Dimethoxy-Carbonyl-2-Amidophenols. H. Weidel und J. Pollak. 31.
- des 3, 5-Dimethoxychinons. H. Weidel und J. Pollak. 33.
- des 3, 5-Dimethoxy-*o*-Chinon-2-Monoxims. H. Weidel und J. Pollak. 29.
- des 3, 5-Dimethoxy-*p*-Chinon-4-Monoxims. H. Weidel und J. Pollak. 31.
- des Dimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrols. H. Brunnmayr. 3.
- des 2, 4-Dinitro-1-Äthylbenzols. G. Weisweiler. 41.
- der Fischer'schen Base. K. Brunner. 156 f.
- des Glykols $C_5H_{12}O_2$, F. X. Schmalzhofer.
- des Glykols $C_9H_{14}O_3$ aus Furfurol und Isobutyraldehyd. G. Lindauer. 76.
- des Indolderivates $C_{16}H_{15}N$. K. Brunner. 178 f.
- der Indolinbase $C_{17}H_{17}N$. K. Brunner. 164 f.
- der Indolinolbase $C_{16}H_{17}NO$. K. Brunner. 173 f.
- des Indolinons $C_{16}H_{15}NO$. K. Brunner. 177 f.
- des β -Isocinchonins. Zd. H. Skraup. 512—534.
- des Ketons $C_5H_{10}O$ (aus Pentaglycol durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure gewonnen.) A. Fischer und B. Winter. 313 f.

Constitution des 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenols. K. Konya. 426 f.

- des Methylphloramins (aus Methylphloroglucin und Ammoniak): Noch nicht vollständig festgestellt. A. Friedl. 491.
- des Methylphloroglucinmonomethyläthers. K. Konya. 422.
- des Mono- und des Diäthyläthers des Dimethylphloroglucins. J. Herzig und M. Hauser. 870.
- des Monomethyläthers des Dimethylphloroglucins. C. Bosse. 1021 f.
- der Nitrobrenzcatechinmethyläthyläther. O. Wisinger. 1020.
- des Nitrobrenzcatechindiäthyläthers. O. Wisinger. 1020.
- des Nitrosodimethylphloroglucins. H. Brunnmayr. 2.
- des Oxydes $C_{10}H_{20}O_2$ (aus Pentaglycol durch Erhitzen mit Schwefelsäure). A. Fischer und B. Winter. 306.
- des Oxydes $C_{10}H_{20}O_2$. F. X. Schmalzhofer. 683.
- des Parabromaldehydes aus Paraisobutyraldehyd und Brom. A. Franke. 208.
- der Polyurane: ähnlich der für die Polychromate angenommenen. J. Zehenter. 255.
- der Säure, aus Chinolinsäureanhydrid, Toluol und Aluminiumchlorid. H. L. Fulda. 981 f.
- der Säure $C_5H_{10}O_3$ (Oxypivolsäure). L. Wessely. 224.
- der Salze des *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolinon. K. Brunner. 171 f.
- des Tetrabromphenolphthaleinoxim. H. Meyer. 263—266.
- des *p*-Tolnol-azo-4-Chlorphenylendiamins. P. Cohn und A. Fischer. 276.
- des *as. m*-Xylol-azo-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin. P. Cohn und A. Fischer. 275.

Cracken: siehe Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{18}$.

Crackenchinon ($C_{24}H_{16}O_2$): Aus dem Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{18}$ (Cracken) durch Oxydation mittels Chromsäure in Eisessiglösung. Darstg., Eig., Zus. J. Claudy und F. Fink. 131.

Crotonaldehyd: Einwirkung von Phenylhydrazin auf denselben, Bildung eines Pyrazolinderivates 1-Phenyl-5-Methylpyrazolin. G. B. Trener. 1115 f.

D.

Dampfdichte des Schwefels: Bestimmung derselben unter stark vermindertem Druck nach der neuen Methode von O. Bleier und Kohn und 575—620.

Dampfdichtebestimmungsmethode (Bleier-Kohn): Vervollkommnung (Erhöhung der Genauigkeit) derselben. O. Bleier und L. Kohn. 594.

- — Anwendung derselben zur Bestimmung der Dampfdichte einiger Metallsalze des Acetylacetons. F. Gach 115—117.

Destillation, trockene, des Cinchomeronsäuremonomethylester-Silbersalzes: Vortheilhafte Darstellungsweise des γ -Pyridincarbonsäureesters. L. Ternájgó. 449 f.

— des Lariciresinols und des Pinoresinols: Nachweis von Pyroguajacin und Guajocol im Destillate. M. Bamberger und E. Vischner 564 bis 570, 950 f.

Diacetate der Glycole $C_{13}H_{20}O_3$ und $C_{12}H_{18}O_3$: Darstg., Eig., Zus. O. Herzog und O. Kruh. 1105 f.

Diacetylamidobrenzcatechindiäthyläther: siehe Diäthyläther des Diacetylamidobrenzcatechins.

Diacetyl - α - Amidobrenzcatechinmethyläthyläther: Darstg., Eig., Zus. O. Wisinger. 1012.

Diacetyl - β - Amidobrenzcatechinmethyläthyläther: Darstg., Eig., Zus. O. Wisinger. 1013.

Diacetylderivat des 2, 4-Amido-1-Äthylbenzol: Aus 2, 4-Amido-1-Äthylbenzolchlorhydrat durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Darstg., Trennung vom gleichzeitig entstehenden Monoacetylderivat. * Eig., Zus. G. Weisweiler. 42—44.

Diacetylphloroglucinmonomethyläther: Darstg., Eig., Zus., J. Herzig und F. Aigner. 443.

Diacetyltribromphloroglucinmonomethyläther: Darstg. desselben aus Tribromphloroglucinmonomethyläther. Eig., Zus. J. Herzig und F. Aigner. 439.

3, 5-Diäthoxychinon: Aus dem 3, 5-Diäthoxy-4-Amidophenolchlorhydrat durch Oxydation mittels Eisenchlorid (analog der Bildung des 3, 5-Diamethoxychinon aus Diamethoxy-4-Amidophenolchlorhydrat). Darst., Eig., Zus., Constitution. H. Weidel und J. Pollak. 34.

Diäthyläther des Diacetylamidobrenzcatechins: Darstg., Eig., Zus. O. Wisinger. 1014.

— des Dimethylphloroglucins: Darstg. desselben aus Diamethylphloroglucin, absolutem Alkohol und Salzsäure. Eig., Zus., Constitution; Alkylierung desselben mittels Kali und Jodäthyl zu Diamethylphloroglucintriäthyläther. J. Herzig und H. Hauser. 868 f.

Diäthylamin: Einwirkung desselben auf Methylphloroglucin, Bildung eines Bisdiäthylammoniumsalzes des Phloroglucins. A. Friedl. 495 f.

Diäthylester der Dimethylcincholoiponsäure: Darstg. desselben aus dem »Jodmethyläster« durch Abspaltung von Jodwasserstoff mittels Kalilauge. Eig., Zus., Verseifung; Einwirkung von Permanganat, von Jodmethyl. Bildung eines Trimethylcincholoiponsäureesterjodides) und von Brom (keine Addition), Constitution. Zd. H. Skraup. 893 f.

Diäthylglycocol: Acidität desselben. H. Meyer. 926.

Diäthyloxyhydrochinonäther: Bildung desselben aus dem Nitrobrenzcatechindiäthyläther (durch Reduction, Diazotierung); Eig., Zus., Rückschluss auf die Constitution des Nitroproductes. O. Wisinger. 1018.

2, 4-Diamido-1-Äthylbenzolchlorhydrat: siehe Chlorhydrat des 2, 4-Diamido-1-Äthylbenzols.

Diamidoanisol 1, 3, 5: Darstg. des Chlorhydrates desselben aus Dinitroanisol durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure. Eig., Zus., Überführung in den Phloroglucinmonomethyläther durch Kochen mit Wasser. J. Herzig und F. Aigner. 435 f.

1, 3, 5-Diamidochlorbenzol: siehe »Nerogen«.

2, 4-Diamido-3, 5-Dioxyanisol: Darstg. des überaus luftempfindlichen Chlorhydrates desselben durch Reduction des Dinitrosophloroglucinmonomethyläthers mittels Zinn und Salzsäure. Eig., Überführung in ein beständiges, wohlcharakterisiertes Acetylderivat. H. Weidel und J. Pollak. 26 f.

1, 3-Diamido-5-Methoxybenzol: siehe Diamidoanisol.

Diamidooxyäthylbenzolchlorhydrat: siehe Chlorhydrat des Diamidooxyäthylbenzols.

Diamidophenetol, salzsaures: siehe Chlorhydrat des Diamidophenetols.

3, 5-Diamido-2, 4, 6-Trioxytolnol: Aus dem Dinitrosomethylphloroglucin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Form seines Chlorhydrates gewonnen; Antylderivat. H. Weidel und J. Pollak. 56 f.

3, 5-Diamido-2, 4, 6-Trioxytoluolchlorhydrat: siehe Chlorhydrat des 3, 5-Diamido-2, 4, 6-Trioxytoluols.

Diamin des Methylphloroglucins: Vergebliche Versuche dasselbe darzustellen. A. Friedl. 493.

α , β -Diaminopyridin: Versuche zur Darstg. desselben. A. Kirpal. 961 f.

Diazobenzol: Kuppelung desselben mit 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin. P. Cohn und A. Fischer. 276.

1, Diazo-2, 4-Dimethylbenzol: Kuppelung desselben mit 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin. P. Cohn und A. Fischer. 275.

***p*-Diazotoluol:** Kuppelung desselben mit 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin zu einer Azoverbindung. P. Cohn und A. Fischer. 276.

Dibenzoyl-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin: Aus 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin, Benzoychlorid und Natronlauge. Darstg., Eig., Zus. P. Cohn und A. Fischer. 274.

Dibenzoylphloroglucinmonomethyläther: Darstg., Eig., Zus., Verseifung. J. Herzig und F. Aigner. 440 f.

Dibenzyläther des Dimethylphloroglucins: Darstg. (wie beim Phloroglucin). Eig., Zus. F. Kaufler. 999 f.

— des Phloroglucins: Darstg. desselben aus Phloroglucin und Benzylchlorid in alkalischer Lösung. Eig., Zus. F. Kaufler. 997 f.

Dibromamidophenol: Aus Dibromparaoxyphtalanil durch Kochen mit conc. Salzsäure. H. Meyer. 265.

Dibromcracken ($C_{24}H_{16}Br_2$): Aus Cracken und der berechneten Menge Brom in Chloroformlösung. Eig., Zus. J. Claudy und J. Fink. 130 f.

Dibrommethylphloroglucindimethyläther: Aus dem Monomethylphloroglucindimethyläther durch Bromierung in Eisessiglösung erhalten. Eig., Zus.,

Einwirkung von alkoholischem Kali. (Kein Austausch von Brom). J. Herzig und F. Theuer. 857.

Dibrommonomethylphloroglucin: Darstg. desselben aus Monomethylphloroglucin und Brom in Eisessiglösung. Eig. (leichte Zersetzlichkeit); Acetyl-derivat; Einwirkung verd. Alkalien auf dasselbe (Austausch der Bromatome); Einwirkung von Zinnchlorür (keine Reduction). K. Rohm. 500 f.

Dibromparaoxyphtalanil: Synthese desselben durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und Paraamidophenol und Bromierung des so erhaltenen Paraoxyphtalanils. Darstg., Eig., identisch mit dem Tetrabromphenolphtalein, sowie mit dem aus Tetrabromphenolphtaleinoxim erhaltenen Körper. H. Meyer, 263—265.

— Aus Tetrabromphenolphtalein oder Tetrabromphenolphtaleinoxim durch Behandeln mit Hydroxylamin. Darstg., Eig., Zus., Constitution; Spaltung desselben in Dibromamidophenol und Phtalsäure. H. Meyer. 263—266.

Dibromtetramethylphloroglucin: Bildung desselben bei der Bromierung sowohl des Tetramethylphloroglucinmonomethyläthers (Entmethoxylierung) als auch des Tetramethylphloroglucins., Eig., Zus., Acetylierung. J. Herzig und F. Theuer. 859 f.

Dicarboxylglutaconsäureester: Bemerkung bezüglich Darstellung desselben aus Malonester und der Überführung desselben im Methylglutaconsäureester. Zd. H. Skraup. 907.

β -Diketon $C_5H_8O_2$: siehe Acetylaceton.

Dilitursäure, einfach methylierte: siehe Methylilitursäure.

3, 5-Dimethoxy-2-Amidophenolchlorhydrat: siehe Chlorhydrat des 3, 5-Dimethoxy-2-Amidophenols.

3, 5-Dimethoxy-4-Amidophenolchlorhydrat: siehe Chlorhydrat des 3, 5-Dimethoxy-4-Amidophenols.

3, 5-Dimethoxy-Carbonyl-2-Amidophenol: Aus 3, 5-Dimethoxy-2-Amidophenolchlorhydrat durch Zusammenschmelzen mit Harnstoff. Eig., Zus., Constitution. H. Weidel und J. Pollak. 30.

3, 5-Dimethoxychinon: Darstg. desselben durch Oxydation des 3, 5-Dimethoxy-4-Amidophenolchlorhydrat mittels Ferrichlorid. Eig., Zus., Identität mit dem schon bekannten 3, 5-Dimethoxychinon. H. Weidel und J. Pollak. 33.

3, 5-Dimethoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim: Darstg. desselben durch Nitrosierung des Phloroglucindimethyläthers, Trennung von der gleichzeitig entstehenden Orthoverbindung. Eig., Zus., Constitution. H. Weidel und J. Pollak. 34.

3, 5-Dimethoxy-*o*-Chinon-2-Monoxim: Bildung desselben in überwiegender Menge (neben wenig Paraverbindung) bei der Nitrosierung von Phloroglucindimethyläther. Darstg., Eig., Zus.; Reduction desselben zu 3, 5-Dimethoxy-2-Amidophenolchlorhydrat durch Zinn und Salzsäure. Constitution. H. Weidel und J. Pollak. 29.

Dimethyläther des Monomethylphloroglucins: Unverseifbarkeit desselben durch 5⁰/₀ alkoholisches Kali; Überführung desselben in den Trimethyläther durch Behandlung mit Natrium und Jodmethyl und in den Monoäthyldimethyläther durch Natrium und Jodäthyl (dadurch erbrachter Beweis, dass im Monomethylphloroglucin durch Eintritt von zwei Methylgruppen die dritte Hydroxylgruppe ebenso fixiert ist, wie im Phloroglucin selbst); Bromierung desselben; Bildung eines Dibromsubstitutionsproductes, aus dem das Brom durch alkoholisches Kali nicht abgespalten wird. (Auch ein Beweis, dass der Methylphloroglucindimethyläther zur Bildung von Pseudoäthern nicht mehr befähigt ist.) J. Herzig und F. Theuer. 854 f

- des Phloroglucins: Nitrosierung desselben mittels Kaliumnitrit und Essigsäure, Bildung des Orthoderivates (3, 5-Dimethoxy-*o*-Chinon-2-Monoxims) in einer Ausbeute von 80⁰/₀ und des Paraderivates (3, 5-Dimethoxy-*p*-Chinon-2-Monoxim) in einer Ausbeute von 15⁰/₀ (Beweis, dass die bisher gültige Annahme, es trete in einem Phenol die Nitrosogruppe immer nur in die Parastellung [wenn dieselbe frei ist] ein, nicht mehr in Übereinstimmung mit der Beobachtung stehe). H. Weidel und J. Pollak. 15—35.

as-Dimethyläthylenglycol: siehe Propan 1, 2-Diol-2-Methyl.

1, 3-Dimethyl-4-Amidobenzol: siehe *m*-Xylidin.

Dimethylamin: Spaltungsproduct der Dimethylcincholoiponsäure bei der Kalischmelze, Identifizierung mittels Chlorplatinates. Zd. H. Skraup. 905 f.

Dimethylalloxantin: Darstg. desselben aus Methylalloxan durch Reduction mittels Schwefelwasserstoff. Zurückverwandlung desselben in Methylalloxan durch Oxydation mit Salpetersäure. (Zur Abscheidung des Methylalloxans geeignetes Verfahren.) R. Andreasch. 283.

Dimethylbenzol-1, 3, 5-Trioxo: siehe Dimethylphloroglucin.

Dimethylcincholoiponsäure: Darstg. derselben aus dem Jodmethylester durch Jodwasserstoffabspaltung und gleichzeitige Verseifung mittels Kalilauge, Isolierung der Säure, Eig., Zus., Golddoppelsalz, Bildung der Säure beim Verseifen des Esters, welcher aus dem »Jodmethylester« durch bloße Abspaltung von Jodwasserstoff erhalten wird. Verhalten der freien Säure sowohl als des Diäthylesters gegen Permanganat. (Aufälliger Unterschied); Anlagerung von Jodmethyl an denselben (Bildung des Trimethylcincholoiponsäureesterjodides); Verhalten der Säure, wie ihres Esters gegen Brom (gesättigte Verbindungen), gegen Bromwasserstoff (keine Addition). gegen Jodwasserstoffsäure (Nachweis von zwei am Stickstoff gebundenen Methylgruppen [Herzig-Meyer]); Spaltung derselben durch die Kalischmelze in eine stickstofffreie Säure und in Dimethylamin; Constitution. Zd. H. Skraup. 893 f.

Dimethyldiaminochlorphenazin: Aus 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin und *p*-Nitroso-Dimethylanilenchlorhydrat, Darstg. der freien Farbbase und

des Farbstoffes selbst (des Dimethyldiaminochlorphenazinnitrates). P. Cohn und A. Fischer. 277.

Dimethyldilitursäure: Unterschied derselben von der Monomethyldilitursäure im Verhalten gegen starke Basen. R. Andreasch. 297.

Dimethylester der β -Benzoylpicolinsäure-*p*-Carbonsäure: Darstg., Eig., Zus. H. L. Fulda. 986.

- des Cantharidins: Einwirkung von Ammoniak auf denselben, Bildung von Cantharidinimid und von Cantharidinmethyylimid. H. Meyer. 974.
- der Therephtalsäure: Zur Identifizierung der Säure dargestellt. H. L. Fulda. 983.

2, 2-Dimethyl-3-Furfurpropan-1, 3-Diol: siehe Glykol $C_9H_{14}O_2$ aus Isobutyraldehyd und Furfurol.

Dimethylglycolsäure: siehe α -Oxyisobuttersäure.

3, 9-Dimethylharnsäure: Verunreinigung der käuflichen Monomethylharnsäure (von C. F. Boehringer u. Söhne). R. Andreasch. 282.

Dimethylketon: siehe Aceton.

Dimethylmalonsäure: Bildung derselben bei der Oxydation des Oxydes $C_{10}H_{20}O_2$ (aus Pentaglycol). A. Fischer und B. Winter. 306 f.

- Bei der Oxydation des Aldols aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd erhalten, Trennung von der gleichzeitig entstehenden Oxypivolinsäure durch Äther. L. Wessely. 222—225.

5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluoron: Darstg. desselben durch Condensation von Salicylaldehyd und Dimethylphloroglucin. Eig., Zus., Constitution. H. Weidel und F. Wenzel. 66 f.

Dimethylparabansäure: Nichtauffindung derselben unter den Oxydationsproducten der käuflichen Monomethylharnsäure. Beweis, dass letztere nicht durch 1, 3-Dimethyl-, resp. Trimethylharnsäure, verunreinigt ist. R. Andreasch. 282—283.

Dimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrol: Darstellung desselben ausgehend vom Dimethylphloroglucin über das Nitrosodimethylphloroglucin, Amidodimethylphloroglucin und das Dioxy-*m*-Xylochinon. Eig., Zus., Constitution, Tetraacetylderivat. H. Brunnmayr. 1—14.

Dimethylphloroglucin: Überführung desselben in Nitrosodimethylphloroglucin durch mit salpetriger Säure gesättigter Salpetersäure, Darstg., Eig., Zus. der so erhaltenen Nitrosoverbindung. H. Brunnmayr. 3—5.

- Bromierung desselben in Eisessiglösung; Bildung eines Monodibromsubstitutionsproductes. K. Rohm. 503 f.
- Condensation desselben mit Salicylaldehyd zu 5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluoron. H. Weidel und F. Wenzel. 65 f.
- Ätherifizierung desselben. Bildung des Diäthyläthers erst bei andauernder Einwirkung von Alkohol und Salzsäure (sterische Hinderung). J. Herzig und M. Hauser. 866.

Dimethylphloroglucindiäthyläther: siehe Diäthyläther des Dimethylphloroglucins.

Dimethylphloroglucinmonomethyläther: siehe Monomethyläther des Dimethylphloroglucins.

Dimethylphloroglucintriäthyläther: siehe Triäthyläther des Dimethylphloroglucins.

Dimethylpropandiol: Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe, Bildung eines Oxydes $C_{10}H_{20}O_2$, eines Ketons $C_5H_{10}O$ und eines Aldehydes $C_5H_{10}O$, Trennung dieser drei gleichzeitig entstehenden Körper und Constitutionsbestimmung derselben. A. Fischer und B. Winter. 301—318.

— Bildung desselben bei der Reduction des Aldols aus Form- und Isobutyraldehyde durch Aluminiumamalgam, sowie durch Eisenfeile und Essigsäure. L. Wessely. 220—222.

2, 2-Dimethyltrimethylenbromid: Aus dem Oxyd $C_{10}H_{20}O_2$ (aus Pentaglykol) durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure erhalten (aber nicht isoliert); Überführung desselben in Pentaglycol durch Erhitzen mit Wasser. A. Fischer und B. Winter. 310 f.

Dimethyltrimethylenglycol: siehe Pentaglycol.

2, 4-Dinitro-1-Äthylbenzol: Darstellung desselben aus Äthylbenzol und einem Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch, Eig., Zus., Oxydation zu 2, 4-Dinitro-1-Benzoesäure, Constitution; Reduction zu 2, 4-Diamido-1-Äthylchlorhydrat. G. Weisweiler. 40—44.

Dinitroanisol (1, 3, 5): Reduction desselben zu Diamidoanisol mittels Zinn- und Salzsäure. J. Herzig und F. Aigner. 435.

2, 4-Dinitro-1-Benzoësäure: Aus dem 2, 4-Dinitro-1-Äthylbenzol durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten, Eig., Zus., Identität mit der schon bekannten 2, 4-Dinitro-1-Benzoësäure. H. Weisweiler. 41.

1, 3-Dinitro--1-Chlorbenzol: siehe 4-Chlor-1, 3-Dinitrobenzol.

Dinitrocracken: Aus dem Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{18}$ (Cracken) durch Abdampfen mit Salpetersäure, Eig., Zus. J. Claudy und J. Fink. 131.

1, 3-Dinitro--5-Methoxybenzol: siehe Dinitroanisol.

Dinitrophenetol: Reduction desselben zu Diamidophenetol mittels Zinn und Salzsäure. J. Herzig und F. Aigner. 444.

Dinitrosoderivat des Phloroglucinmonomethyläthers: Aus Phloroglucinmethyläther, Kaliumnitrat mit Eisessig, Darstg., Eig., Zus., Kaliumsalz; Reduction zu 2, 4-Diamido-3, 5-Dioxyanisols, Constitution. H. Weidel und J. Pollak. 24.

Dinitrosomethylphloroglucin: Gewinnung desselben aus seinem Kalisalz durch Schwefelsäure, Reindarstellung; Eig., Zus., Auftreten desselben in zwei verschiedenen Modificationen, einer (labilen) und einer gelben (stabilen); Reduction desselben zu 3, 5-Diamido-2, 4, 6-Trioxytoluol mittels Zinn und Salzsäure, Einwirkung von Hydroxylamin (Bildung eines Monoxims); Constitutionsmöglichkeiten. H. Weidel und F. Pollak. 50—60.

Dinitrosomethylphloroglucinmonoxim: siehe Monoxim des Dinitrosomethylphloroglucins.

- Dioxycracken:** Aus Dinitrocracken durch Denitrierung mittels Natronlauge, Darstg., Eig. Zus., J. Claudy und J. Fink. 133.
- Dioxy-*m*-Xylochinon:** Darstg. desselben aus Amidodimethylphloroglucin durch Oxydation mittels Eisenchlorid, Eig., Zus., Reduction desselben zu 1, 2, 3, 5-Tetraoxydimethylbenzol durch Zinnchlorid und Salzsäure. H. Brunnmayr. 8—44.
- Dioxy-*m*-Xylohydrochinon:** siehe Dimethyl 1, 2, 3, 5 Phentetrol.
- Diphenylhydrazin:** Condensation desselben mit Isopropylmethylketondiphenylhydrazin; Überführung des letzteren in ein Indolinderivat. K. Brunner. 164.
- Diphenylhydrazon** des Isopropylmethylketon: siehe Isopropylmethylketondiphenylhydrazon.
- Diphenylumlagerung:** Annahme eines derselben ähnlichen Processes bei der Bildung einer Indolinbase aus Isopropylmethylketondiphenylhydrazon. K. Brunner. 167.
- Dissociation** der Aldoldoppelmoleküle in einfache: E. Kohn. 80 f.
- Dissociationsisothermen** des Schwefeldampfes: Ermittlung einiger bei möglichst tiefen Temperaturen (310°, 262°, 214°, 192°) und unter stark vermindertem Drucke zwecks endgültiger Beantwortung der Frage nach der Molekulargröße des Schwefels. L. Kohn und O. Bleier. 575—620.
- Disulfosäure** des Indigos: siehe Indigodisulfosäure.
- Disthen:** Versuche, die Constitution desselben und dessen Isomerie mit Andalusit aufzuklären. R. Zulkowsky. 1086.
- Doppelbindung:** Prüfung auf dieselbe in Säuren mittels Kaliumpermanganat nicht stichhältig, wenn diese in Form der Ester angewendet werden (siehe auch Dimethylcincholoiponsäure und Dimethylcincholoiponsäurediäthylester). Zd. H. Skraup. 897.
- Doppelmoleküle:** Auftreten solcher bei den Aldolen. L. Kohn. 83.
- Doppelsalze** des Uranylacetates: Verhalten einiger gegen Wasser. J. Zehenter. 242—255.
- Drehungsvermögen**, spezifisches: des Acesigmenthylesters. P. Cohn. 203.

E.

- Eisenchlorid**, zur Oxydation eines *p*-Amidophenols zu einem Chinonderivat geeignet. K. Konya. 428.
- Oxydation des Amidodimethylphloroglucins zu Dioxy-*m*-Xylochinon durch dasselbe. H. Brunnmayr. 8 f.
 - Rothviolette Farbreaction desselben mit Dimethylamidophloroglucinchlorhydrat. H. Brunnmayr. 6.
- Eisenchloriddoppelsalz** des *Pr*-1-Phenyl-4, 3-Dimethyl-2-Methylenindolinins: Darstg., Eig. Zus. K. Brunner. 170.

Eisenchloryddoppelsalz des *Pr--ln*-Phenyl-3, 3-Dimethylindolinol (2): Darstg., Eig. K. Brunner. 176.

Elektrische Leitfähigkeit: Ermittlung derselben von gepressten Pulvern. F. Strensz. 461—481.

Elektrische Schwingungen: siehe Schwingungen, elektrische.

Element, neues »Austrium«. Identisch mit Gallium. R. Pribram. 148 f.

Entmischung von Legierungen: Beobachtet an einer antiken Broce aus Ephesus. K. Watterer. 262.

Entzündungstemperatur: Ermittlung derselben von Wasserstoffknallgas-Stickstoffmischungen; geringe Beeinflussung derselben durch den Zusatz von Stickstoff. F. Emich. 1063 f.

Erythrit: Auffindung desselben in Trentefolia Jolithus (einer Algenart). M. Bamberger und A. Landsiedl. 571.

Essigsäure: Beschleunigt die Oxydation von Indigo durch Chromsäure. G. v. Georgievics und L. Springer. 417.

Essigsäureanhydrid: Wirkt auf den Oxyd $C_{10}H_{20}O_2$ (aus Pentaglycol) auch beim Erhitzen im Rohre nicht ein. A. Fischer und B. Wrinte. 311.

— Reagiert unter Umständen, unter welchen Cinchonin leicht acetyliert wird, nicht mit α - und β -Isocinchonin. Zd. H. Skraup und B. Zwerger. 549 f.

Essigsäures Uranoxyd für analytische Zwecke (garantiert chemisch rein), des Handels: mehr oder weniger reines Natriumuranylacet. J. Zehenter. 235.

β -Ester der Chinolinsäure: Nach neuen Untersuchungen als Chinolinsäure- α -Methylester zu bezeichnen. A. Kirpal. 957 f.

— der Dimethylcincholoiponsäure: Unbeständigkeit desselben gegen Oxydationsmittel (Permanganat) im Gegensatze zur freien Dimethylcincholoiponsäure, welche gegen oxydierende Mittel sehr beständig ist; Erklärung dieser auffälligen Erscheinung siehe auch Diäthylester der Dimethylcincholoiponsäure. Zd. H. Skraup. 895 f.

Estercondensation: Annahme einer solchen bei der Einwirkung von Natronlauge auf α -Oxyisobutyraldehyd. A. Franke. 1126.

Estersäuren: Bildung je zweier, isomerer bei der Esterification der Bromterephthalsäure und der Oxyterephthalsäure, beziehungsweise Halbverseifung des Neutralesters. R. Wegscheider und K. Bittner. 638 f.

— isomere: siehe 3-Nitrophthal- β -Methylestersäure und 3-Nitrophthal- α -Methylestersäure.

Eugenol (resp. Ioeugenol): Auffindung desselben unter den Producten der trockenen Destillation des Pinoresinols. M. Bamberger und E. Vischner. 952 f.

Eurhodinfarbstoff blauer (-Dimethyldiaminochlorphenazinnitrat: Aus der freien Farbbase, dem Dimethyldiamidochlorphenazin, durch Behandeln mit Salpetersäure, Eig. P. Cohn und A. Fischer. 277.

Explosive Gasmenge: siehe Gasmenge, explosive.

F.

Farbstoff aus 1, 2- α -Naphtylaminsulfosäure und β -Naphtol: Darstg., Eig., Zus. G. v. Georgievics. 833 f.

— aus 1, 3-Naphtylaminsulfosäure und β -Naphtol: Darstg., Eig., Zus. G. v. Georgievics. 834.

— aus 1, 4-Naphtylaminsulfosäure und β -Naphtol: Darstg., Eig., Zus. G. v. Georgievics. 836.

— aus 1, 5-Naphtylaminsulfosäure und β -Naphtol: Darst., Eig., Zus. G. v. Georgievics. 837.

— aus 1, 6-Naphtylaminsulfosäure und β -Naphtol: Darstg., Eig., Zus. G. v. Georgievics. 838.

— aus 1, 7-Naphtylaminsulfosäure und β -Naphtol. G. v. Georgievics. 840.

— aus 1, 8-Naphtylaminsulfosäure und β -Naphtol: Darstg., Eig., Zus. G. v. Georgievics. 841.

— blau-violetter (Dimethyldiamidochlorphenazinnitrat): Aus der freien Farbbase, dem Dimethyldiamidochlorphenazin, durch Behandeln mit Salpetersäure. P. Cohn und A. Fischer. 277.

Ferrichlorid: siehe Eisenchlorid.

Ferrisalz des Acetylacetons: Darstg. desselben aus Ferrihydroxyd und Acetylaceton; Eig., Zus., Identität mit dem von Fette aus wasserfreien Ferrichlorid, essigsauerm Kali und alkoholischer Acetylacetonlösung dargestelltem Salze. F. Gach. 108.

Ferrocyankalium: Mit *Pr*-1 n -Phenyl-3, 3-Dimethylindolinol (2) gibt ein Doppelsalz desselben. K. Brunner. 175.

— Verhalten desselben zu einer salzsauren Lösung von *Pr*-1-Phenyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolinon. K. Brunner. 170.

Fettaldehyd: siehe Aldehyde der Fettreihe.

Filixsäure: Sicherstellung der Identität der aus derselben erhaltenen Körper mit den synthetisch erhaltenen homologen Phloroglucinon. P. Rohm. 500 f.

Fischer'sche Base: siehe *Pr*- n -Methyl-2-Methylen-3, 3-Dimethylindolin.

Fluoronderivate: Auffassung der Condensationsproducte aus Salicylaldehyd und homologen Phloroglucinen als solche. H. Weidel (†) und F. Wenzel. 62 f.

Formaldehyd: Condensation desselben mit Isobutyraldehyd zu einem Aldoi durch Pottasche. Leo Wessely. 216—234.

Fuchsin: Verhalten von Natronlauge zu demselben. G. v. Georgievics. 407 f.

Furfuraldoxim: Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das Aldol aus Isobutyraldehyd und Furfurol neben Isobutyraldoxim statt des zu erwartenden Aldoloxims erhalten. G. Lindauer. 78.

Furfurcarbinol: Bildung desselben in untergeordneter Menge bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Furfurol und Isobutyraldehyd. G. Lindauer. 73.

Furfurisopropylketon: In geringer Menge durch Oxydation des Glykols $C_9H_{14}O_2$ (aus Furfurol und Isobutyraldehyd) erhalten. G. Lindauer. 75 f.

Furfurol: Condensation desselben mit Isobutyraldehyd zu einem Aldol mittels concentrirter Pottaschelösung. G. Lindauer. 76.

- Condensation desselben (1 Mol.) mit Isobutyraldehyd (2 Mol.) durch alkoholisches Kali; Bildung eines Glykols $C_9H_{14}O_3$ neben Isobuttersäure (Hauptreaction) und von Furfurolalkohol neben Brenzschleimsäure (Nebenreaction). G. Lindauer. 72 f.

G.

Gasgemenge, explosive: Entzündlichkeit dünner Schichten derselben. F. Emich. 1061 f.

Gasolin, aus Rückständen gecracktes: Nachweis eines beträchtlichen Benzolgehaltes in denselben. J. Claudy und J. Fink. 119.

Gepresste Pulver: Elektrische Leitfähigkeit derselben. F. Streinz 461—481.

Glycerin: Beschleunigende Wirkung desselben bei der Oxydation von Indigo durch Chromsäure. G. v. Georgievics und L. Springer. 417.

Glycocoll: Acidität desselben. H. Meyer. 917 f.

Glycol $C_4H_{10}O_2$: siehe Propan-1, 2-diol-2-Methyl.

- $C_5H_{12}O_2$: siehe Dimethylpropandiol.
- — Darstg. desselben aus dem Aldol $C_5H_{10}O_2$ (durch Condensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd erhalten) durch Reduction mittels Aluminiumamalgams. Eig., Zus., Constitution; Acetylderivat; Einwirkung von Schwefelsäure; Oxydation. F. X. Schmalzhofer. 678—84.
- — Versuche, dasselbe aus Acetylaceton durch Reduction herzustellen; Misslingen derselben. F. Gach. 98—103.
- $C_9H_{14}O_3$: Aus Furfurol und Isobutyraldehyd neben Isobuttersäure durch Condensation mittels alkoholischen Kalis (analog dem Ortoglycol aus Isobutyraldehyd selbst und alkoholischem Kali); Darstg., Eig., Zus., Molekulargewicht, Acetylderivat; Oxydation; Bildung einer Oxysäure $C_9H_{12}O_4$. G. Lindauer. 72—76.
- $C_{11}H_{15}NO_4$: Darstg. desselben aus *o*-Nitrobenzaldehyd, Isobutyraldehyd und alkoholischem Kali. Eig., Zus., Constitution. O. Herzog und O. Kruh. 1107 f.
- $C_{12}H_{18}O_3$: Darstg. desselben aus Salicylaldehydmethyläther, Isobutyraldehyd und alkoholischem Kali. Eig., Zus., Diacetat. O. Herzog und O. Kruh. 1104 f.
- $C_{13}H_{20}O_3$: Darstg. desselben aus Salicylaldehydäthyläther, Isobutyraldehyd und alkoholischem Kali. Eig., Zus. O. Herzog und O. Kruh. 1104.

Glykolbildung aus 2 Molekülen Isobutyraldehyd und einem Moleküle eines andern Aldehydes: Beitrag zur Erklärung derselben, experimentelle

Stützung der von Lieben aufgestellten Theorie, dass zunächst Aldolbildung und dann Reduction zu dem Glykol unter gleichzeitiger Oxydation des dritten Aldehydmoleküles zur entsprechenden Säure stattfindet. L. Wessely. 231. A. Franke. 1124.

Golddoppelsalze: siehe Aurichlorate.

Graphitpulver: Ermittlung der Leitfähigkeit desselben im gepressten Zustande. F. Streinz. 476.

Grundproben: Chemische Untersuchung solcher aus dem rothen Meer. K. Natterer. 1046 f.

Guajacol: Auffindung desselben in dem Destillate, erhalten bei der trockenen Destillation des Lariciresinols. M. Bamberger und E. Vischner. 569 f.

— Nachweis desselben unter den Producten der trockenen Destillation des Pinoresinols. M. Bamberger und E. Vischner. 950.

H.

Harn: Schnelle und exacte Methode zum Nachweis von Quecksilber in demselben. A. Jolles. 352—360.

— Quantitative Bestimmung der Harnsäure in demselben. A. Jolles. 319—351.

Harnsäure: Beiträge zur quantitativen Bestimmung derselben, mit besonderer Berücksichtigung der Harnsäurebestimmung im Harne, kritische Übersicht über die bis nun gebräuchlichen Bestimmungsmethoden der Harnsäure im Harn. Ermittlung einer neuen Methode, nach welcher die Harnsäure erst durch Zusatz von essigsauren Ammon aus dem Harn abgeschieden und dann durch Oxydation mittels Permanganat in Harnstoff übergeführt wird, der volumetrisch (im Azotometer) bestimmt wird; Beleganalysen für diese Methode. A. Jolles. 319—351.

— Quantitativ verlaufende Oxydation derselben zu Harnstoff und Kohlensäure. A. Jolles. 330 f.

Harnstoff: Einwirkung desselben auf das 3-Methoxy-1, 5-Dioxy-4-Amidoxytol, Bildung eines Carbonylderivates. (Nachweis, dass ein *o*-Amidophenol vorliegt.) C. Bosse. 1030.

— Quantitative Bildung desselben aus Harnsäure durch Oxydation mit saurer Permanganatlösung; Anwendung dieser Reaction zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harne. A. Jolles. 330.

— Einwirkung desselben auf 3, 5-Dimethoxy-2-Amidophenol, Bildung einer Carbonylverbindung. H. Weidel und J. Pollak. 31.

Heptaacetylderivat (?), des 3, 5-Diamido-2, 4, 6-Trioxytoluols: Aus dem 3, 5-Diamido-2, 4, 6-Trioxytoluolchlorhydrat und überschüssigem Essigsäureanhydrid neben einem wohlcharakterisierten Pentaacetylderivat. Eig., Zus. H. Weidel und F. Pollak. 58.

Hexaacetyl-2, 4-Diamido-3, 5-Dioxyanisol: Darstg. desselben aus 2, 4-Diamido-3, 5-Dioxyanisolchlorhydrat und Essigsäureanhydrid. Eig., Zus., Acetylbestg. (nach Wenzel), Constitution. H. Weidel und J. Pollak. 27 f.

Hexäthylentetramin (A. W. Hoffmann): Isomer mit dem Hexäthylidentetramin, welches aus Aldehydammoniak durch Erhitzen mit conc. wässerigem Ammoniak entsteht. R. Kudernatsch. 138.

Hexäthylidentetramin: Darstg. desselben aus Aldehydammoniak durch Erhitzen mit conc. wässerigen Ammoniak, Eig., Zus. Vergleich mit dem Hexamethylentetramin. R. Kudernatsch. 137—147.

Hexahydrochinolinsäure: Acidität derselben. H. Meyer. 925.

Hexahydrocinchomeronsäure: Acidität derselben. H. Meyer. 926.

Hexamethylhexamethylentetramin: siehe Hexäthylidentetramin.

Hexauranat [$K_2O \ 6 \ UO_3 + 10 \ H_2O$]: siehe Kaliumhexauranat.

Homogene Systeme: siehe Systeme, homogene.

Hydrazon, aus Isobutyraldehyd und Diphenylhydrazin: siehe Isobutyliden-diphenylhydrazin.

— des Acetessigmenthylesters. Darstg., Eig., Zus., Constitution. P. Cohn. 203.

Hydrazonsäuren: Acidität derselben. H. Meyer. 937.

Hydrobrom- β -Isocinchonin: Darstg. desselben aus β -Isocinchonin durch Erwärmen mit Brennwasserstoffsäure und Zerlegung des zunächst gebildeten bromwasserstoffsäuren Salzes mit Ammoniak. Nachweis der Identität mit dem Hydrobromcinchonin. Zd. H. Skraup. 519 f.

Hydrochinon (2 - Methyl - 3 - Oxy - 5 - Methoxy): siehe 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-Hydrochinon.

Hydrochloride: siehe Chlorhydrate.

Hydroxylamin: Einwirkung desselben auf Dinitrosomethylphloroglucin. Bildung eines Monoxims (zum Unterschied vom Dinitrosoresorcin und Dinitrosorcin, welche Dioxime liefern). H. Weidel und J. Pollak. 51.

— Einwirkung desselben auf Tetrabromphenolphthaläin, Bildung von Tetrabromphenolphthaleinoxim und von Dibromparaoxyphtalanil. H. Meyer. 263—266.

— Einwirkung desselben auf Bromisobutyraldehyd, Bildung des Oxiisobutyraldehyd oximes. A. Franke. 214.

— Einwirkung desselben auf Tetrabromphtaleinoxim, Bildung von Dibromparaoxyphtalonil unter Umlagerung und gleichzeitig Spaltung des Moleküls. H. Meyer. 263—266.

Hydroxylaminchlorhydrat: Einwirkung desselben auf Monomethylalloxau; Bildung von Monomethylviolursäure. R. Andreasch. 284.

Hydroxylgruppe: Existenz derselben in allen jenen Körpern, die Molekülassociation zeigen. L. Kohn. 88.

Hydroxylgruppen des Phloroglucins: Nicht principiell von einander verschieden. J. Herzig und H. Kaserer. 875.

Hygrinsäure: Acidität derselben. H. Meyer. 927.

I.

Indigo: Oxydation desselben durch Chromsäure bei Gegenwart von Oxalsäure, Versuch der Aufklärung der eigenthümlichen, beschleunigenden Wirkungsweise der Oxalsäure bei dieser Reaction. G. v. Georgievics und L. Springer. 413—421.

Indigodisulfosäure: Oxydation derselben durch Chromsäure, auffallende Beschleunigung dieser Reaction durch Oxalsäure; Versuche, diese eigenthümliche Wirkungsweise der Oxalsäure aufzuklären. G. v. Georgievics und L. Springer. 413—421.

Indolinbase $C_{17}H_{17}N$: siehe *Pr*-1-Phenyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolin.

Indolinbasen: Synthese solcher, und zwar des *Pr*-1-Phenyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolins und des *Pr*-1-Phenyl-3, 3-Dimethylindolinols (2), aus Diphenylhydrazinderivaten bestimmter Aldehyde und Ketone (Isopropylmethylketondiphenylhydrazon, beziehungsweise Isobutyraldehyddiphenylhydrazon) durch Behandlung mit alkoholischem Chlorzink, alkoholischer Jodwasserstoffsäure oder am glattesten mit alkoholischer Zinnchlorürlösung. Eig., Zus., Constitution der so erhaltenen Basen; Nichtgelingen dieser Synthese bei den Phenylhydrazonen des Acetaldehydes und des Acetons, woraus sich ergibt, dass nur das in der Isopropylgruppe befindliche, tertiär gebundene Wasserstoffatom den Ringschluss unter Abspaltung von Ammon gestattet. Hinweis auf die übereinstimmenden Resultate, welche Franke bei Versuchen über die Umlagerung des Isobutyraldazins und anderer Derivate des Azimethylens erhalten hat. K. Brunner. 156—183.

Indolinol $C_{16}H_{17}NO$ (*Pr*-1-Phenyl-3, 3-Dimethylindolinol): Aus Isobutyraldehyddiphenylhydrazon durch Einwirkung von alkoholischer Zinnchlorürlösung (analog der Bildung des *Pr*-1-Methyl-3, 3-Dimethylindolinols aus Isobutyraldehydmethylphenylhydrazon). Darstg., Eig., Constitution; Überführung in das entsprechende Indolinon und in das *Pr*-1-Phenyl-2, 3-Dimethylindol. K. Brunner. 173—180.

Indolinon $C_{16}H_{15}NO$ (*Pr*-1-Phenyl-3, 3-Dimethylindolinon — 2): Darstg. desselben aus dem entsprechenden Indolinol durch Erwärmen mit alkoholischer Silbernitratlösung. Eig., Zus., Constitution. K. Brunner. 177.

Isatin: Bildung desselben bei der Oxydation von Indigo durch Chromsäure, beschleunigt durch Zusatz von Oxalsäure. G. v. Georgievics und L. Springer. 415.

Isoamylanthranilsäure: Darstg., Eig., Zus., Acidität. H. Meyer. 932.

Isobutylanthranilsäure: Acidität derselben. H. Meyer. 932.

Isobutylidendiphenylhydrazin: Darstg. desselben aus Isobutyraldehyd und Diphenylhydrazin; Überführung desselben in ein Indolderivat durch alkoholisches Zinnchlorür und Salzsäure (nur bei Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen). K. Brunner. 173.

Isobutyraldehyd: Condensation desselben (2 Mol.) mit Furfurol (1 Mol.) mittels alkoholischen Kalis, Bildung eines Glykols $C_9H_{14}O_3$ neben Isobuttersäure (Hauptreaction) und von Furfuralkohol neben Brenzphluinsäure (nebenher vorlaufende Reaction, bei welcher der Isobutyraldehyd nicht angegriffen wird). G. Lindauer. 72 f.

- Condensation desselben mit Diphenylhydrazin zu Isobutylidendiphenylhydrazin. R. Brunner. 173.
- Condensation desselben mit Formaldehyd zu einem Aldol durch Pottaschelösung. L. Wessely. 216—234.
- Condensation desselben mit Furfurol mittels Pottaschelösung (conc.) Bildung eines Aldols, welches sehr leicht in seine Componenten zerfällt und bei der Reduction ein Glycol $C_9H_{14}O_2$ (identisch mit dem aus Isobutyraldehyd und Furfurol mittels alkoholischen Kalis erhaltenen) liefert. G. Lindauer. 76 f.
- Condensation desselben mit aromatischen *o*-Aldehyden. O. Herzog und O. Kruh. 1095.
- polymerer. Glatte Überführung desselben in Para- α -Monobromisobutyraldehyd durch Einwirkung von Brom in der Kälte. A. Franke. 205.

Isobutyraldol $C_8H_{16}O_2$: Moleculargröße desselben, und zwar des frisch destillierten (dünnflüssigen) und des nach längerem Stehen zähe gewordenen. L. Kohn. 95.

Isobutyraldoxim: Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das Aldol aus Isobutyraldehyd und Furfurol neben Furfuroloxim erhalten (durch Aufspaltung des Aldols in seine Componenten). G. Lindauer. 78.

Isocinchomeronsäure: Acidität derselben. H. Meyer. 934.

α -Isocinchonicin: Base, welche neben α -*t*-Pseudocinchonicin durch Umlagerungen von α -Isocinchonin entsteht; Darstg., Eig., Zus. Zd. H. Skraup und R. Zwenger. 561 f.

α -Isocinchonin: Umlagerung desselben durch Erhitzen des sauren Sulfates; Bildung einer ätherleichtlöslichen Base (α -*t*-Pseudocinchonicin) und einer ätherschwerlöslichen Base. Zd. H. Skraup und R. Zwenger 558.

β -Isocinchonin: Ausführliche Beschreibung der Darstellung desselben aus Cinchonin und conc. Schwefelsäure; Umlagerung desselben in eine neue Base, das β -Isopseudocinchonin; Oxydation desselben (Bildung von Cinchoninsäure, Ameisensäure und einem basischen Körper (β -Isomerochinen). Zd. H. Skraup. 512—534.

α - und β -Isocinchonin: Genaue Untersuchung der beiden Basen, Einwirkung von Jodwasserstoffsäure; Nachweis, dass sie, wie das Cinchonin Jodwasserstoff addieren vermögen, und dass die Additionsproducte unter einander sowohl, als auch mit dem Jodwasserstoffadditionsproducte des Cinchonins identisch sind, Umwandlung von β -Isocinchonin in α -Isocinchonin durch Vermittlung der additionellen Hydrojodverbindung; Einwirkung von Phosphorpentachlorid, von Essigsäureanhydrid, von Benzoylchlorid, von Phenylisocyanat. Versagen aller dieser Reactionen,

daher Nachweis von Hydroxyl beim α - und β -Isocinchonin nicht erbracht (Unterschied vom Cinchonin); Einwirkung von Phenylhydrazin: negativ (Unterschied vom Cinchonin, welches ein Keton ist); Umlagerung von α - und β -Isocinchonin durch Erhitzen der sauren Sulfate. Zd. H. Skraup und R. Zwerger. 535—563.

β -Isocinchoninjodhydrat: Überführung desselben in das jodwasserstoffsäure Salz einer quaternären Jodmethylverbindung, welche isomer ist mit dem Jodmethyl- β -Isocinchonin (aus β -Isocinchonin und Jodmethyl. Zd. H. Skraup. 510.

β -Isocinchoninsulfat, saures: siehe Sulfat, saures des β -Isocinchonins.

Isomerisierung: siehe Umlagerung.

Isomerochinen: Base, welche bei der Oxydation des β -Isocinchonins entsteht; Abscheidung derselben in Form des Golddoppelsalzes. Gleich zusammengesetzt, wie das Merochinon von Königs, aber bestimmt nicht identisch mit diesem. Zd. H. Skraup. 532 f.

Isonicotinsäure: siehe γ -Pyridincarbonsäure.

Iso nipecotinsäure: Acidität derselben. H. Meyer. 925.

Isonitrosomitrosomethylphloroglucin: siehe Dinitrosomethylphloroglucin.

Isopropylfurfurketon: siehe Furfurisopropylketon.

Isopropyljodid: Einwirkung desselben auf Phloroglucin in alkalischer Lösung, Bildung eines Triisopropyl-, resp. Tetraisopropylphloroglucins. F. Kaufler. 1001.

Isopropylmethylketon: Condensation desselben mit Diphenylhydrazin zu Isopropylmethylketondiphenylhydrazon; Überführung des letzteren in ein Indolinderivat. K. Brunner. 164 f.

— Bildung desselben bei der Einwirkung von verd. Schwefelsäure auf Pentaglykol: Trennung vom gleichzeitig entstehenden Oxyde $C_{10}H_{20}O_2$ durch Destillation, vom ebenfalls gleichzeitig entstehenden und gleich hoch siedenden Isovaleraldehyd durch Natriumbisulfit (der Aldehyd verbindet sich sofort mit Bisulfit, das Keton erst nach einigen Stunden). Eig., Zus., Identität mit dem auf andere Weise dargestellten Methylisopropylketon. A. Fischer u. B. Winter. 313—316.

Isopropylmethylketondiphenylhydrazon: Darstg. desselben aus Isopropylmethylketon und Diphenylhydrazin; Überführung desselben in eine Indolinbase durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (analog der Synthese der Fischer'schen Base aus Isopropylmethylketonphenylmethylhydrazon. K. Brunner. 164 f.

Isopropylmethylketondiphenylhydrazonjodhydrat: siehe Jodhydrat des Isopropylmethylketondiphenylhydrazons.

***o*-Isopropylloxyphenon:** Bildung desselben bei der Oxydation des Aldoles aus Salicylaldehyd und Isobutyraldehyd. Eig., Zus. O. Herzog und O. Kruh 402.

β -Isopseudocinchonicin: Name der Base, welche aus β -Isocinchonin durch Erhitzen des sauren Sulfates entsteht (analog der Bildung des Cinchonins aus Cinchonin); Darstg., Eig., Zus. (Isomer mit β -Isocinchonin);

Chlorhydrat, Jodhydrat; Einwirkung von Phenylhydrazin (Hydrazon), Einwirkung von Jodwasserstoff. (Wesentlicher Unterschied vom β -Isocinchonin. Zd. H. Skraup. 523—528.

Isovaleraldehyd: Bildung desselben bei der Einwirkung von verd. Schwefelsäure auf Pentaglycol; Trennung vom gleichzeitig entstehenden Oxyd $C_{10}H_{20}O_2$ durch Destillation, vom ebenfalls gleichzeitig entstehenden Methylisopropylketon durch Natriumbisulfit; Identifizierung. A. Fischer und B. Winter. 316.

Isovaleriansaures Silber: siehe Silbersalz der Isovaleriansäure.

J.

Jodäthyladditionsproduct des 1-Phenyl-5-Methylpyrazolins: Darstg., Eig., Zus. G. B. Treuer. 1117.

Jodhydrat des Isocinchoninmethyljodids: Darstg. desselben aus β -Isocinchoninjodhydrat durch Anlagerung von Jodmethyl; Eig., Zus., Isomerie des diesem Salze zugrunde liegenden quaternären Jodides mit dem Jodmethyl- β -Isocinchonin (aus β -Isocinchonin und Jodmethyl). Zd. H. Skraup. 522.

- des Isopropylmethylketondiphenylhydrazons: Intermediäre Bildung desselben bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Isopropylmethylketondiphenylhydrazon. Außerordentlich leichter Zerfall desselben in Jodammonium und in das Jodid einer Indolinbase (des Pr-1-Phenyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolins). K. Brunner. 165 f.
- **neutrales, des α -Pseudocinchonicins:** Darstg., Eig., Zus. Zd. H. Skraup u. R. Zwerger. 560.
- **neutrales des β -Isopseudocinchonicins:** Darst., Eig., Zus. Zd. H. Skraup. 526.
- **saures, des β -Isopseudoconchonicins:** Darst., Eig., Zus. Zd. H. Skraup. 526.

Jodmethyl: Einwirkung desselben auf Pr-1*n*-Phenyl-2, 3-Dimethylindol; Bildung des Jodides des Pr-1*n*-Phenyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolins (analog der Bildung der Fischer'schen Base [Pr-1*n*-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolin] aus Pr-1*n*-Methyl-2, 3-Dimethylindol und Jodmethyl). K. Brunner. 181.

- Anlagerung desselben an den γ -Pyridincarbonsäuremethylester. L. Ternájkó. 455.
- Einwirkung desselben auf Hexäthylidentetramin; Bildung eines sehr unbeständigen Additionsproductes $C_{12}H_{24}N_4$, CH_3 , J. R. Kudernatsch. 141.
- Anlagerung desselben an den Diäthylester der Dimethylcincholoiponsäure, Bildung eines Trimethylcincholoiponsäureesterjodides. Zd. H. Skraup. 897.
- Einwirkung desselben auf β Isocinchonin, Bildung eines Jodmethyladditionsproductes. Zd. H. Skraup. 520.

Jodmethylat des γ -Pyridincarbonsäuremethylesters: Darstg. desselben durch Einwirkung von Jodmethyl auf den γ -Pyridincarbonsäure ester; Eig., Zus. J. Ternajgó 455 f.

— des Papaverinols. Darstg., Eig., Zus. L. Stuchlik 824 f.

Jodmethylester: Verkürzung für Jodmethylcincholoiponsäurediamethylester (siehe dieses).

Jodmethyl- β -Isocinchonin: Darstg. aus der freien Base durch Erhitzen mit Jodmethyl in Holzgeistlösung; Eig., Zus., Identität mit dem von Jungfleisch und Leger erhaltenen Producte; Herstellung des Jodhydrates einer isomeren Base durch Einwirkung von Jodmethyl auf das β -Isocinchoninjodhydrat; dadurch erbrachter Beweis, dass das β -Isocinchonin zwei isomere quaternäre Basen gibt, dass demnach bei Jodmethyl- β -Isocinchonin der Verwandlung von Cinchonin in β -Isocinchonin die Stickstoffverbindungen nicht geändert werden. Zd. H. Skraup. 520—522.

Jodmethylmethylcincholoiponsäurediamethylester: Darstg. desselben aus Cincholoiponsäure (Rohproduct); Abspaltung von Jodwasserstoff aus demselben durch Kalilauge unter Bildung eines neuen Esters, des Dimethylcincholoiponsäureesters, welcher in 2 isomeren Modificationen erhalten wird, von welchen die eine ein Chloroplatinat liefert, die andere aber nicht. Zd. H. Skraup. 889 f.

Jodwasserstoffsäure: Einwirkung derselben auf Isopropylmethylketon-diphenylhydrazon; Bildung eines Jodhydrates, welches außerordentlich leicht in Jodammonium und in das Jodid einer Indolinbase (des Pr-1-Phenyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolins) zerfällt. K. Brunner. 165.

— Einwirkung derselben auf α - und β -Isocinchonin: Nachweis, dass die hiebei entstehenden Jodhydrate untereinander und mit dem Jodwasserstoffadditionsproducte des Cinchonins identisch sind. Zd. H. Skraup und R. Zwerger. 538 f.

— Einwirkung desselben auf die Säure $C_8H_2O_6$ (erhalten aus der Dimethylcincholoiponsäure durch die Kalischmelze); Rückgewinnung der unveränderten Säure. Zd. H. Skraup. 906.

— **alkoholische:** Zur Überführung des Isobutylidendiphenylhydrazins in ein Indolinderivat unbrauchbar. K. Brunner. 173.

Jodwasserstoffsäure Salze: siehe Jodhydrate.

Jonisation der Methylviolursäure: Eintreten derselben beim Lösen in Wasser. R. Andreasch 286.

K.

Kadmium: siehe Cadmium.

Kali, alkoholisches: Einwirkung desselben auf Monomethylphloroglucin-dimethyläther; Nichtverseifbarkeit des letzteren. J. Herzig und F. Theuer. 854.

Kali, alkoholisches: Einwirkung desselben auf den Dibrommonomethylphloroglucindimethyläther, keine Abspaltung von Brom. J. Herzig und F. Theuer. 858.

- Einwirkung desselben auf ein Gemenge von Propionaldehyd und Acetaldehyd; Bildung von Tiglylalkohol-Tiglinsäureester (?). F. X. Schmalzhof. 690.
- Einwirkung desselben auf ein Gemenge von Isobutyraldehyd (2 Mol.) und Furfurol (1 Mol.); Hauptreaction: Bildung eines Glykols $C_{19}H_{14}O_3$ neben Isobuttersäure [analog der Bildung des Octoglykols aus Isobutyraldehyd]; Nebenreaction: Bildung von Furfurcarbinol und Benzschleimsäure [analog der Bildung von Benzylalkohol und Benzoesäure aus Benzaldehyd]. G. Lindauer. 72.
- Einwirkung desselben auf ein Gemenge von Formaldehyd und Isobutyraldehyd; glatte Bildung des entsprechenden Aldols (Pentaldols). L. Wessely. 231—233.
- Einwirkung desselben auf ein Gemenge von Pentaldol und Isobutyraldehyd, Bildung von Pentaglykol und isobuttersaurem Kalium, wodurch die von Lieben aufgestellte Theorie über die Glycolbildung aus 2 Molekülen Isobutyraldehyd und einem dritten Moleküle desselben oder eines anderen Aldehydes durch Einwirkung von alkoholischen Kali gestützt wird. Gleichzeitige Bildung von Oxypioclinsäure, welche ihre Entstehung wahrscheinlich einer interessanten Nebenreaction (Analogon der Reaction von Canizzaro) verdankt. L. Wessely. 231—234.
- Einwirkung desselben: 1. auf Salicylaldehyd und Isobutyraldehyd (Bildung von Octoglycol und Salicylaldehydkali); 2. auf den Äthyl-, resp. Methyläther des Salicylaldehyd und Isobutyraldehyd (Bildung der entspr. Glycole); 3. auf *o*-Nitrobenzaldehyd und Isobutyraldehyd (Bildung des entsprechenden Glycoles). O. Herzog und C. Kruh. 1102.
- schmelzendes: Einwirkung desselben auf Dimethyleincholoiponsäure, Spaltung der letzteren in Dimethylamin und eine Säure $C_8H_{12}O_4$ (erkannt als Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure). Zd. H. Skraup. 901.

Kaliumcarbonat: Anwendung desselben als Condensationsmittel bei der Darstg. des Aldols aus Propionaldehyd und Acetaldehyd. F. X. Schmalzhof. 673.

- Anwendung desselben als Condensationsmittel bei der Darstg. des Aldols aus Acetaldehyd und Propionaldehyd. F. X. Schmalzhof. 672.

Kaliumbichromat: Oxydationsversuche mit demselben; zur Oxydation der Harnsäure (zum Zwecke der quantitativen Bestimmung derselben) weniger gut geeignet wie Kaliumpermanganat. A. Jolles. 329.

Kaliumcarbonatlösung, concentrirte: Einwirkung derselben auf ein Gemenge von Isobutyraldehyd (1 Mol.) und Furfurol (1 Mol.); Bildung eines Aldols, welches sich bei der Destillation in seine Compensation (Iso-

butyraldehyd und Furfurol) spaltet und bei der Reduction das Glykol $C_9H_{14}O_2$ gibt, welches mit dem aus den beiden Aldehyden durch alkoholisches Kali entstehenden identisch ist. G. Lindauer. 76 f.

Kaliumhexauronat $[K_2O \cdot 6UO_3 + 10K_2O]$: Bildung desselben beim Kochen von Kaliumuranylacetat mit Wasser; Darstg., Eig., Zus. J. Zehenter. 242.

Kaliumpermanganat: Auffallender Unterschied im Verhalten desselben zu freier Dimethyleincholoiponsäure (dieselbe wird kaum angegriffen) und zu deren Diäthylester, der ähnlich einer ungesättigten Verbindung sofort angegriffen wird. Zd. H. Skraup. 895.

- Glatte Oxydation der Harnsäure durch dasselbe in saurer Lösung zu Harnstoff. Anwendung dieser Reaction zur Bestimmung der Harnsäure im Harn. A. Jolles. 327 f.
- Oxydation von Oxalsäure durch dasselbe; Aufklärung dieser Reaction. G. v. Georgevics und L. Springer. 419.

Kaliumsalz des Dinitrosomethylphloroglucins: Darstg. desselben aus Methylphloroglucin durch Behandeln mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung. Eig., Zus., Gewinnung des Dinitrosomethylphloroglucins aus demselben. H. Weidel und J. Pollak. 57 f.

- des Dinitrosophloroglucinmonomethyläthers. Darstg., Eig., Zus. H. Weidel und J. Pollak. 25.
- der Lactamocantharidinsäure: Darstg., Eig., Zus. Einwkg. von Jodalkyl. H. Meyer. 970 f.
- der Methyldilitursäure: Darstg., Eig., Zus. R. Andreasch 294.
- der Methylviolursäure: Darstg., Eig., Zus. R. Andreasch. 288.
- saures der 3-Nitrophtalsäure: Darstg., Eig., Zus., Esterification. R. Wegscheider und A. Lipschitz. 794 f.
- der Nitroterephthalsäure: Darstg., Eig., Zus. R. Wegscheider. 624.

Kaliumtetrauranat $[K_2O \cdot 4UO_3 + 5H_2O]$: Bildung desselben beim Eindampfen von Kaliumuranylacetat am Wasserbad, Darstg., Eig., Zus. J. Zehenter. 242 f.

Kaliumuranylacetat: Verhalten des reinen Salzes $[UO_2 (L_2H_3O_2)_2 + KL_2H_3O_2 + \frac{1}{2}H_2O]$ gegen Wasser, u. zw. beim Kochen am Rückflusskühler (Bildung eines Kaliumhexauranates $[K_2N \cdot 6UO_3 + 10OH_2O]$ und beim Abdampfen am Wasserbad (Bildung eines Kaliumtetrauranatacetates $[K_2O \cdot 4UO_3 + 5H_2O]$); Richtigstellung der vorliegenden Angaben von Wertheim und Rommelsberg. J. Zehenter 242—247.

Kalksalze: siehe Calciumsalze.

Katalytische Wirkung: Beitrag zur Theorie derselben. R. Wegscheider. 361 f.

Ketoform des Phloroglucins: Zusammenstellung der Derivate des Phloroglucins, die sich von dieser ableiten. F. Kaufler 995 f.

Keton C_4H_8O : siehe Methyläthylketon.

- $C_5H_{10}O$: siehe Isopropylmethylketon.

Kinetik, chemische homogener Systeme. Allgemeinste Form der Gesetze derselben. R. Wegscheider. 693 f.

Knallgas: siehe Wasserstoffknallgas.

Kobaltisalz des Acetylacetons: In geringer Menge bei der Einwirkung von Acetylaceton auf Kobaltohydroxyd erhalten. Eig., Zus. F. Gach. 105.

- Aus Kobaltohydroxyd und Acetylaceton neben wenig Kobaltiacetylaceton erhalten. Darstg., Eig., Molekulargewicht (mittels der Dampfdichte bestimmungsmethode von Bleier und Kohn). F. Gach. 107.

Körper C_4H_8O : siehe Methyläthylketon.

- $C_4H_8O_2$: siehe α -Oxyisobutyraldehyd.
- $C_4H_{10}O_2$: siehe Propan-1, 2-diol-2-Methyl.
- C_4H_7BrO : siehe α -Bromisobutyraldehyd.
- $(C_4H_7BrO)_3$: siehe α -Bromisobutyraldehyd, polymerer.
- C_5H_8O : siehe Tiglinaldehyd.
- $C_5H_8O_2$: siehe Tiglinsäure.
- $C_5H_8O_2$: siehe Acetylaceton.
- $C_5H_{10}O$: Bei der Reduction des Acetylacetons in saurer Lösung erhalten statt des erwarteten Glycols $C_5H_{12}O_2$ (nicht ganz rein dargestellt). F. Gach 101 f.
- $C_5H_{10}O$: siehe Methylisopropylketon und Isovaleraldehyd.
- $C_5H_{10}O$: Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glykol $C_5H_{12}O_2$ neben einem Körper $C_{10}H_{20}O_2$ erhalten; Darstg., Eig., Zus. Erkennt als Methyläthylacetaldehyd. F. X. Schmalzhofer. 680 f.
- $C_5H_{10}O_2$: siehe Aldol $C_5H_{10}O_2$ aus Acet- und Propionaldehyd.
- $C_5H_{10}O_2$: siehe Aldol aus Form- und Isobutyraldehyd.
- $C_5H_{10}O_2$: siehe Aldol aus Acetaldehyd und Propionaldehyd.
- $C_5H_{10}O_3$: siehe Oxypicolinsäure.
- $C_5H_{12}O_2$: siehe Glykol $C_5H_{12}O_2$.
- $C_5H_{12}O_2$: siehe Pentaglykol.
- $C_5H_5O_4N_3$: siehe Methylviolursäure.
- $L_5H_5O_5N_3$: siehe Methylidilitursäure.
- $C_5H_4O_5N_3Cl$: siehe Methylchloridilitursäure.
- $C_5H_4O_5N_3Br$: siehe Methylbromdilitursäure.
- $C_6H_{12}O_2$: siehe Aldol $C_6H_{12}O_2$ aus Isobutyraldehyd und Propionaldehyd.
- $C_6H_{12}O_2$: siehe Propionaldol.
- $C_6H_5O_2N$: siehe γ -Pyridincarbonsäure.
- $C_6H_7N_2Cl$: siehe Chlor-*m*-Phenylendiamin.
- $C_6H_8O_3$: siehe Monomethyläther des Phloroglucins.
- $C_7H_{14}O_2$: siehe Aldol $C_7H_{14}O_2$ aus Isobutyraldehyd und Propionaldehyd und Aldol $C_7H_{14}O_2$ aus Valeraldehyd und Acetaldehyd.
- $C_7H_4O_6N_2$: siehe 2, 4-Dinitro-1-benzoesäure.
- $C_7H_6O_5N_2 + H_2O$: siehe Dinitrosomethylphloroglucin.
- $C_7H_6O_5N_2$: siehe Dinitrosoderivat des Phloroglucinäthers.
- $C_7H_6O_5N_3$: siehe Monoxim des Dinitrosomethylphloroglucins.
- $C_7H_7O_2N$: siehe γ -Pyridincarbonsäuremethylbetain.

Körper $C_7H_9O_2N$: siehe Methylphloramin.

- $C_7H_5O_5N_2K$: s. Kaliumsalz des Dinitrosophloroglucinmonomethyläthers.
- $C_7H_{11}O_3N_3 \cdot 2HCl$: siehe Chlorhydrat des Dioxytriamidotoluols.
- $C_8H_2O_4$: siehe Dioxy-*m*-Xylochion.
- $C_8H_{10}O_3$: siehe Äthylphloroglucin.
- $C_8H_{16}O_2$: siehe Isobutyraldol.
- $C_8H_7O_4N$: siehe Cinchomeronsäuremonomethylester.
- $C_8H_7O_6N_3$: siehe 2, 4, 6-Trinitro-1-Äthylbenzol.
- $C_8H_8O_4N_2$: siehe 2, 4-Dinitro-1-Äthylbenzol.
- $C_8H_9O_4N$: siehe 3, 5-Dimethoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim.
- $C_8H_9O_4N$: siehe 3, 5-Dimethoxy-*o*-Chinon-2-Monoxim.
- $C_8H_9O_4N$: siehe Nitrosodimethylphloroglucin.
- $C_8H_9N_4N$: siehe Nitrosomethylphloroglucinmonomethyläther.
- $C_8H_{14}N_2Cl_2$: siehe Chlorhydrat des 2, 4-Diamido-1-Äthylbenzols.
- $C_8H_{12}O_3NCl$: siehe Chlorhydrat des Dimethylamidophloroglucins.
- $C_8H_{12}O_3NCl$: siehe Chlorhydrat des 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenol.
- $C_8H_{14}O_4NCl$: siehe Chlorhydrat des Amidodimethylphloroglucins.
- $C_9H_{10}O_4$: siehe 3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon.
- $C_9H_{12}O_4$: siehe 3-Methoxy-2, 6-Dimethyl-Phentriol.
- $C_9H_{14}N_3$: siehe Glykol $C_9H_{14}O_3$ aus Furfurol und Isobutyraldehyd.
- $C_9H_{18}O_2$: siehe Aldol $C_9H_{18}O_2$.
- $C_9H_9O_4N$: siehe 3, 5-Dimethoxy-Carbonyl-2-Amidophenol.
- $C_9H_{11}O_4N$: siehe 3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon-4-Oxim.
- $C_{10}H_{20}O_2$: siehe Oxyd $C_{10}H_{20}O_2$.
- $C_{10}H_{20}O_2$: siehe Valeraldol.
- $C_{10}H_{11}O_4N$: siehe 1-Oxy-3-Methoxy-Carbonyl-D-Amido-Xylenol.
- $C_{10}H_{19}O_3N$: Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Cantharidin. H. Meyer. 366 f.
- $C_{11}H_{14}O_3$: siehe Aldol $C_{11}H_{14}O_3$.
- $C_{11}H_{15}NO_4$: siehe Glycol $C_{11}H_{15}NO_4$.
- $C_{12}H_{15}N$: siehe Pr-1*n*-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolin.
- $C_{12}H_{15}N$: siehe Base (E. Fischer'sche).
- $C_{12}H_{18}O_3$: siehe Glycol $C_{12}H_{18}O_3$.
- $C_{12}H_4N_4$: siehe Hexäthylidentetramin.
- $C_{12}H_{11}N_4Cl$: siehe Benzolazo-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.
- $C_{12}H_{24}N_4Br_4$: Aus dem Bromadditionsproduct $C_{12}H_{24}N_4Br_6$ durch Abspaltung eines Moleküles Brom (beim Stehen über Ätzkali); Darstg., Eig., Zus. R. Kudernatsch, 142.
- $C_{12}H_{24}N_4Br_6$: Aus dem Hexäthylidentetramin durch Einwirkung von Brom, Darstg., Eig. (gibt ein Mol. Brom schon beim Stehen über Ätzkali ab), Zus. R. Kudernatsch. 142.
- $C_{13}H_{20}O_3$: siehe Glycol $C_{13}H_{20}O_3$.
- $C_{13}H_{27}N_4J$: Aus Hexäthylidentetramin, Jodmethyl und Kaliumcarbonat, Darstg., Eig., Zus. R. Kudernatsch. 141.

Körper $C_{13}H_{13}N_4Cl$: siehe *p*-Toluol-azo-4-Chlorphenylendiamin.

- $C_{14}H_{24}O_3$: siehe Acetessigmenthylester.
- $C_{14}H_9O_5N$: siehe β -Benzoylpicolinsäure-*p*-Carbonsäure.
- $C_{14}H_{15}N_4Cl$: siehe as. *m*-Xylol-azo-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin.
- $C_{14}H_7O_3NBr_2$: siehe Dibromparaoxyphtalanil.
- $C_{15}H_{12}O_3$: siehe 5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluoron.
- $C_{16}H_{15}N$: siehe Pr-1-Phenyl-2, 3-Dimethylindol.
- $C_{16}H_7NO$: siehe Pr-1*n*-Phenyl-3, 3-Dimethylindolinol (2).
- $C_{17}H_{16}N_2$: Darstg. desselben durch Condensation von Phenylmethylpyrazolin mit Benzaldehyd, Eig. G. B. Treuer 1119.
- $C_{17}H_{17}N$: siehe Pr-1-Phenyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolin.
- $C_{20}H_{21}NO_5$: siehe Papaverinol.
- $C_{24}H_{18}$: siehe Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{18}$.
- $C_{24}H_{16}O_2$: siehe Crackenchinon.
- $C_{24}H_{16}Br_2$: siehe Dibromcracken.
- $C_{24}H_{16}O_4N_2$: siehe Dinitrocracken.
- superoxydartiger: Nachweis eines solchen in Lösung bei der Oxydation von Oxalsäure mittels Permanganat; Versuche diesen Körper abzuscheiden. G. v. Georgievics und L. Springer. 420.

Kohlensäure: Verhalten derselben zur ätherischen Lösung der Rosanilinammoniumbase. G. v. Georgevics. 409.

Kohlenstoff, amorph.: Herstellung von reinem und Ermittlung der Leitfähigkeit desselben im gepressten Zustande. F. Streinz. 470 f.

Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{18}$, aromatischer (Cracken): Abscheidung desselben aus dem sogenannten rothen Pech, welches bei der Raffination galizischen und russischen Erdöles als Sublimat in den Halmen und Röhren beobachtet wird. Eig., Zus., Molekulargewicht; Nichtidentität mit dem Picen (Burg), Identität(?) mit dem Benzerythren (Schmidt u. Schulz). J. Klaudy und J. Fink. 118—136.

Kohn-Bleier'sches Dampfdichtebestimmungsverfahren: siehe Dampfdichtebestimmungsverfahren (von Bleier und Kohn).

Kreatin: Acidität desselben. H. Meyer. 924.

Kreosol: Nachweis desselben unter den Producten der trockenen Destillation des Pinoresinols. M. Bamberger und E. Vischner. 951.

Krystallaceton: Beim Kobaltoacetylaceton (aus Aceton umkrystallisiert) nachgewiesen und quantitativ bestimmt. F. Gach. 107.

Krystallalkohol: Bei einigen Metallsalzen des Acetylacetons nachgewiesen und quantitativ bestimmt. F. Gach. 103 f.

Krystallform des Cantharidinäthyllactams. Pelikan und Gareis. 972

- des Chloroplatinates aus γ -Pyridincarbonsäuremethylbetain. V. v. Lang. 458.
- eines Bromproductes (Monobromtrimethylphloroglucin?) V. v. Lang. 864.
- des Bromproductes aus Trimethylphloroglucin. V. v. Lang. 505.
- des Chlor-*m*-Phenylendiaminchlorhydrates. V. v. Lang. 269 f.

Krystallform des 3-Methoxy-2, 6-Dimethyl-Phentriols. V. v. Lang. 1029.

- des Methylphloraminchlorhydrates. V. v. Lang. 489.
- des neutralen Nitroterephthalsäuremethylesters. K. Hlawatsch. 628.
- des Papaverinols. J. Pelikan. 817 f.
- des γ -Pyridincarbonsäureplatindoppelsalzes. V. v. Lang. 453.
- der Säuren $C_8H_{12}O_6$. Dr. Ippen. 912.

Kupfersalz der Methylviolursäure. Darstg., Eig., Zus. R. Andreasch. 290.

L.

Lactamocantharidinsaures Kalium: siehe Kaliumsalz der Lactamocantharidinsäure.

Laevulinsäurephenylhydrazon: Acidität desselben. H. Meyer. 938.

Leitfähigkeit: Bestimmung derselben zur Beurtheilung der Constitution der beiden isomeren Estersäuren (aus 3-Nitrophtalsäure). R. Wegscheider und A. Lippschitz. 800.

- **elektrische:** Ermittlung derselben von gepressten Pulvern. F. Streinz. 461—481.

Licht: Einfluss desselben auf die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber. V. v. Cordier. 184 f. 655 f.

Liebermann'sche Nitrosoreaction: Nichteintreten derselben beim Dimethylnitrosophloroglucin. H. Brunnmayr. 5.

Löslichkeitsbestimmung des Silbersalzes $C_5H_9O_2Ag$: Ausführung derselben zum Zwecke der Identificierung mit isovaleriansaurem Silber. A. Fischer und Winter. 317.

Lutidincarbonsäure: Acidität derselben. H. Meyer 934.

M.

Malonester: Synthese desselben mit Methylglutaconsäureester zu Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure, welche völlig identisch ist mit der aus Cinchonin gewonnenen Säure. Zd. H. Skraup. 909. f.

Malonsäure: Beschleunigende Wirkung derselben bei der Oxydation von Indigo durch Chromsäure. G. v. Georgievics und L. Springer. 417.

Manganosalz: Beschleunigende Wirkung desselben bei der Oxydation von Oxalsäure mittels Permanganat. G. v. Georgevics und L. Springer. 417.

Mangansalze des Acetylacetons: Bildung zweier, eines dunkelgefärbten (einfachen Mangansalzes) und eines hellgefärbten (Doppelsalzes), bei der Einwirkung von Mangancarbonat auf Acetylaceton in wässriger Lösung; Eig. (unzersetzt sublimierbar), Zus., Dampfdichte. F. Gach. 109.

Mangansuperoxyd: Eigentlich das oxydierende Agens bei der Einwirkung von Permanganat auf Oxalsäure. L. Springer. 417.

Menthol: Einwirkung desselben auf Acetessigester; Bildung von Acessigmenthylester unter Abspaltung von Äthylalkohol, Darstg., Eig., Zus., des gebildeten Acetessigmenthylesters. P. Cohn. 200 f.

— Veresterungsversuche mit demselben. R. Wegscheider. 635 f.

Mercurichlorid: siehe Quecksilberchlorid.

Metaamidophenol: Hinweis auf die im Vergleiche zur Phloraminbildung aus Phloroglucin schwierige Bildung desselben aus Resorein. A. Friedl. 483.

Metaaminobenzoessäure: Acidität derselben. H. Meyer. 929.

Metallsalze des Acetylacetons: Darstg. mehrerer (Ni, Cd, Fe, Cr, Mu, In, Mo, Hg); Eig., Zus., Molekulargewicht (mittels Dampfdichte bestimmt). F. Gach. 103—117.

Methenylderivat: Bildung eines solchen bei der Behandlung des Natriumsalzes vom 3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon-4-Oxim. C. Bosse. 1033.

1-Methoxy-3, 5-Diamidobenzol: siehe Diamidoanisol.

1, Methoxy-2, 3-Diamido-3, 5-Dioxybenzol: Darstellung des überaus luftempfindlichen Chlorhydrates desselben durch Reduction des Dinitrosophloroglucinmonomethyläthers mittels Zinn- und Salzsäure, Eig., Überführ.

3, Methoxy-2, 6-Dimethyl-Phentriol: Darstg. desselben aus dem entsprechenden Chinon durch Reduction, Eig., Zus., Constitution, Krystallform. C. Bosse. 1028 f.

1-Methoxy-3, 5-Dinitrobenzol: siehe Dinitroanisol.

3-Methoxy-1, 5-Dioxy-4-Amido-Xylolchlorhydrat: siehe Chlorhydrat des 3-Methoxy-1, 5-Dioxy-4-Amidoxylois.

Methoxyl: Abspaltung desselben aus Trimethylphloroglucinmonomethyläther bei der Einwirkung von Brom in Eisessig. Rohm. 498.

— Abspaltung desselben bei der Einwirkung von Brom auf Tetramethylphloroglucinmonomethyläther. J. Herzig und F. Theuer. 859.

Methoxylbestimmungsmethode (Zeisl): Sehr gut zur quantitativen Bestimmung des Chloralalkoholates im Chloralhydrat. Fr. Schmidinger. 36—38.

3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon: Darstg. desselben aus 3-Methoxy-1, 5-Dioxy-4-Amido-Xylolchlorhydrat durch Oxydation mittels Eisenchloryd, Eig., Zus.; Überführung desselben in das 3-Methoxy-2, 6-Dimethyl-Phentriol. C. Bosse. 1027 f.

3-Methoxy-2-Oxy-*p*-Xylochinon-4-Oxim: Darstg. desselben aus Dimethylphloroglucinmonomethyläther durch Nitrosirung, Eig., Zus., Constitution; Rückschluss auf die Stellung der Methoxylgruppe im Dimethylphloroglucinmonomethyläther. C. Bosse. 1024 f.

Methyläther des 3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon-4-Oxims: Darstg., Eig., Zus., Reduction; Constitution. C. Bosse. 1035.

— des Methylphloroglucins: siehe Methylphloroglucinmonomethyläther.

Methyläther des Phloroglucins: siehe Monomethyläther und Dimethyläther des Phloroglucins.

- des Salicylaldehydes: Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge desselben mit Isobutyraldehyd; Bildung eines Glycols $C_{12}H_{18}O_3$ neben Isobuttersäure. Auffallender Unterschied vom freien Salicylaldehyd, der unter gleichen Umständen keine Condensation eingeht. O. Kruh und O. Herzig. 1104 f.

Methyläthylacetaldehyd: Bildung desselben bei der Einwirkung von verd. Schwefelsäure auf das Butondiol-1, 3-Methyl-2 neben einem Oxyd $C_{10}H_{20}O_2$. F. X. Schmalzhofer. 682.

Methyläthyläther des α - und β -Mononitrobrenzcatechins. Darstg., Eig., Zus. O. Wisinger. 1009.

Methyläthylketon: Bildung desselben bei der Oxydation des Aldols aus Acetaldehyd und Propionaldehyd; Darstg., Eig., Zus. F. X. Schmalzhofer. 686 f.

Methylalloxan. Schwierigkeit und Kostspieligkeit der Beschaffung desselben bei Benützung von Theobromin als Ausgangsproduct für die Darstellung; Vortheilhafte Verwendung von Monomethylharnsäure(3) zur Darstellung von Methylalloxan; Beschreibung dieser neuen Darstellungsmethode, Abscheidung desselben in Form von Dimethylalloxanthin; Überführung in Methylviolursäure durch Behandeln mit Hydroxylaminchlorhydrat. R. Andreasch. 281—284.

1-Methyl-4-Amidobenzol: siehe *p*-Toluidin.

Methylanthranilsäure: Acidität derselben. H. Meyer. 930.

Methylbromdilitursäure: Darstg. derselben (analog der Dimethylbromsäure) aus Methylidilitursäure, Dilitur und Brom. Eig., Zus., Constitution. R. Andreasch. 298.

Methylbromnitrobarbitursäure: siehe Methylbromdilitursäure.

2-Methyl-2-Brompropanal: siehe Propanal (2-Methyl-2-Brom).

2-Methyl-Butanon: siehe Isopropoymethylketon.

Methylcarbinol: siehe Äthylalkohol.

Methylchlordilitursäure: Darstg. derselben aus Methylidilitursäure und Chlor. Eig., Zus. Constitution. R. Andreasch. 299.

Methylchlornitrobarbitursäure: siehe Methylchlordilitursäure.

Methylcincholoiponsäureestermethyljodid: siehe Jodmethylmethylcincholoiponsäurediäthylester.

Methylcrotonsäure: siehe Tiglinsäure.

Methylidilitursäure: Darstg. derselben aus Methylviolursäure durch Oxydation mittels Salpetersäure; Eig., Zus., Constitution, Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Baryum-, Strontium-, Blei- und Cadmiumsalz, Beständigkeit derselben gegen Basen (Unterschied von der Dimethylidilitursäure), Überführung derselben in Methylbromdilitursäure und in Methyljodidilitursäure. R. Andreasch. 291—300.

Methyl-1-Dioxy-2, 4-Amino-6-Benzen: Die eine der beiden fraglichen Constitutionsbezeichnungen für das Methylphloramin. A. Friedl. 491 f.

Methyl-1-Dioxy-2, 6-Amino-4-Benzen: Die eine der beiden möglichen Constitutionsbezeichnungen etc. für das Methylphloramin. A. Friedl. 491 f.

Methylenasparagin: Acidität desselben. H. Meyer. 928.

Methylenblau: Erklärung des auffälligen Sinkens der Leitfähigkeit der freien Base (Hantzsch und Osswald) durch Annahme theilweiser Isomerisation der echten Farbstoffbase in eine Pseudobase und nachheriger Salzbildung. G. v. Georgievics. 411 f.

Methylenglutamin: Acidität desselben. H. Meyer. 928.

Methylenhomoasparagin: Acidität desselben. H. Meyer. 928.

Methylester der α -Aminonicotinsäure: Darstg., Eig., Zus. A. Kirpal 962.

- der Cinchomeronsäure: siehe Cinchomeronsäuremonomethylester.
- der γ -Pyridincarbonsäure: siehe γ -Pyridincarbonsäuremethylester.
- neutraler, der Nitroteraphtalsäure: Darstg., Eig., Zus., Krystallform. R. Wegscheider. 627.

Methylglutaconsäureester: Darstellung desselben aus dem Silbersalz der Methylglutaconsäure und Jodäthyl; Überführung desselben in den Pentandisäure-2-Methyl-3-Methoäthylidisäureester, der beim Verseifen die Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure liefert, welche identisch mit der aus der Dimethylcincholoiponsäure erhaltenen Säure ist. Zd. H. Skraup. 909 f.

- Bemerkungen bezüglich der Darstellung desselben; Überführung der Säure in den Ester durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl. Zd. H. Skraup. 908.

α -Methylhomopiperidinsäure: Acidität derselben. H. Meyer. 919.

Methylierung, des Methylphloroglucindimethyläthers: Bildung eines Methylphloroglucintrimethyläthers. J. Herzig und F. Theuer. 855.

Methylisonitrosomalonylharnstoff: siehe Methylviolursäure.

Methylisopropylketon: siehe Isopropylmethylketon.

Methylisopropylketondiphenylhydrazon: siehe Isopropylmethylketonphenylhydrazon.

Methylisopropylketoxim: siehe Oxim des Methylisopropylketons.

Methyljodid: siehe Jodmethyl.

Pr-*n*-Methyl-2-Methylen-3, 3-Dimethylindolin (Fischer'sche Base): Analogie, betreffs des Verhaltens, sowohl als der Darstellung dieses Körpers mit dem Pr-*n*-Phenyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolin dessen Constitution sichergestellt ist; daraus Rückschluss auf die Constitution der Fischer'schen Base. R. Brunner. 156 f.

α' -Methylnipecotinsäure: Acidität derselben. H. Meyer. 925.

Methylnitromalonylharnstoff: siehe Methyliditursäure.

α -Methyl- β -Oxybuttersäure: Bildung derselben bei der Oxydation des Glykols $C_5H_{12}O_2$ (Butandiol-1, 3-Methyl-2) mittels Kaliumpermanganat. F. X. Schmalzhofer. 684 f.

Methyl-8-Oxyfluoron: Darstellung desselben durch Condensation von Salicylaldehyd mit Methylphloroglucin, Eig., Zus., Constitution. H. Weidel und Wenzel. 69 f.

2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenolchlorhydrat: siehe Chlorhydrat des 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenols.

2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-*p*-Chinon; Darstellung desselben aus dem entsprechenden *p*-Amidophenol durch Oxydation mittels Eisenchloridlösung, Eig., Zus., Constitution, Reduction desselben zu 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-Hydrochinon. K. Konya. 428.

2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-Hydrochinon: Darstellung desselben aus 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-*p*-Chinon durch Reduction mittels Zinnchloridlösung, Eig., Zus., Constitution, Triacetylderivat. K. Konya. 430 f.

2-Methyl-3-Oxypropansäure: siehe α -Oxyisobuttersäure.

Methylparabansäure: Auffindung derselben unter den Oxydationsproducten der käuflichen Methyl (3)-Harnsäure. R. Andreasch. 283.

2-Methyl-1, 3, 4, 5-Phentetrol: siehe 1, 3, 5, 5-Phentetrol-2-Methyl.

Methylphenylpyrazolindibromid: Darstg., Eig., Zus. G. B. Trener. 1116.

Methylphloramin: Bildung desselben (analog der Bildung des Phloramins) bei der Einwirkung von conc. wässrigen oder alkoholischen Ammoniak auf Methylphloroglucin unter Abschluss von Luft. Darstg., Eig., Chlorhydrat; Triacetylderivat; Constitution? A. Friedl. 483—493.

Methylphloroglucin: Condensation desselben mit Salicylaldehyd; Bildung eines Fluoronderivates. H. Weidel und F. Wenzel. 69 f.

— Einwirkung von Ammoniak auf dasselbe unter Bildung von Methylphloramin (analog der Bildung von Phloramin aus Phloraglucin und Ammoniak), Hinweis auf die gradeweise Differenz in der Leichtigkeit, mit welcher sich Phenol, Resorcin und Phloroglucin (Methylphloroglucin) mit Ammoniak umsetzen. A. Friedl. 483 f.

— Nitrosierung desselben mittels Kaliumnitrits in essigsaurer Lösung; Bildung eines Dinitrosoderivates, welches in den Hauptzügen dem Dinitrosoresocin oder Dinitrosoresocin analog sich verhält, jedoch sich von diesen Nitrosoderivaten dadurch unterscheidet, dass es mit Hydroxylamin nur ein Monoxim liefert. H. Weidel und J. Pollak 50 f.

— Einwirkung von Äthylamin auf dasselbe. A. Friedl. 493 f.

— Diäthylamin auf dasselbe. A. Friedl. 495 f.

Methylphloroglucin (3, 5-Diamido): siehe 3, 5-Diamido-2, 4, 6-Trioxytoluol.

Methylphloroglucinmonomethyläther: Darstellung desselben nach der Methode von Weidel, Überführung desselben in ein Nitrosoderivat, Constitution. K. Konya. 424 f.

α' -Methylpicolinsäure: Acidität derselben. H. Meyer. 934.

Methylviolursäure: Darstellung derselben aus Monomethylharnsäure durch Oxydation und Behandlung des hierbei entstehenden Methylalloxans mit Hydroxylaminchlorhydrat, Eig., Zus., Constitution, Kalium-, Natrium,

Ammonium-, Calcium-, Baryum-, Blei-, Cadmium-, Kupfer- und Zinksalz.
R. Andreasch. 281—292.

Millon'sches Reagens: Oxydationsversuche mit demselben; zur Oxydation der Harnsäure (zum Zwecke der quantitativen Bestimmung derselben) nicht geeignet. A. Jolles. 330.

Modificationen, allotrope des Schwefels. Beobachtungen über Entstehung verschiedener, anlässlich der Dampfdichtebestimmung des Schwefels unter stark vermindertem Drucke. O. Bleier und L. Kohn. 615.

Molekelassociation: Nachweis einer solchen bei den Aldolen. L. Rohm. 88.

Molekulargröße, der Aldole: Ermittlung derselben nach der neuen Dampfdichtebestimmungsmethode von Bleier und Kohn (+) unter Variation der Temperatur, sowohl als auch der Dauer der Bestimmung. Nachweis, dass dem »zähen« Formen der Aldole im Dampfzustande in der Nähe des Siedepunktes bei gutem Vacuum ein doppelt so großes Molekulargewicht zukommt, als den beweglichen, frisch destillierten Aldolen, und dass die festen »Paraldole« nichts anderes sind, als krystallisierte, zähe Modificationen. Leichter Übergang der zähen in die bewegliche Form (beim Destillieren im Vacuum) und umgekehrt der beweglichen in die zähe, beziehungsweise feste Form beim längeren Stehen der ersteren. Erklärung dieses Verhaltens der Aldole. L. Kohn. 80—97.

— des Schwefels: Ermittlung derselben durch Bestimmung der Dissociationsisothermen bei möglichst niedrigen Temperaturen (310°, 262°, 236°, 214°, 192°) und unter stark vermindertem Drucke. O. Bleier und L. Kohn. 575—620.

Molybdänsalz des Acetonylaceton: Aus Molybdäntrioxyd und Acetylaceton (unter vorhergehender Reduction des Molybdäntrioxydes), Darstg., Eig., (Unzersetzt sublimierbar); Zus., Dampfdichte. F. Gach. 112.

Monoacetyl-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin: Aus 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin, Natronlauge und Essigsäureanhydrid, Darstg., Eig., Zus. P. Cohn und A. Fischer. 273.

Monoacetylderivat des 2, 4-Diamido-1-Äthylbenzols: Aus 2, 4-Diamido-1-Äthylbenzolchlorhydrat durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Darstg., Trennung vom gleichzeitig entstehenden Diacetylderivat, Eig., Zus. G. Weisweiler. 42—44.

Monoacetylmonobromtetramethylphloroglucin: Darstellung desselben aus Dibromtetramethylmonobromtetramethylphloroglucin und Essigsäureanhydrid (Austausch eines Bromatons gegen Acetyl), Eig., Zus. J. Herzig und F. Theuer. 862.

Monoäthyläther des Phloroglucins: Darstellung desselben aus Diamidophenetolchlorhydrat durch Kochen mit Wasser, Eig., Zus. J. Herzig und J. Aigner. 443—445.

— des Trimethylphloroglucins: Bildung desselben bei der Ätherificierung des Trimethylphloroglucins mittels Alkohol und Salzsäure. (Beim Dimethylphloroglucin entsteht unter gleichen Bedingungen der

Diäthyläther). Eig., Zus., Einwirkung von Brom, Bildung des Tribromtrimethylphloroglucins (Abspaltung der Äthoxylgruppe). J. Herzig und M. Hauser. 872.

Monoäthyldimethyläther des Monomethylphloroglucins: Darstellung desselben aus dem Dimethyläther durch Natrium und Jodäthyl; Eig., Zus. Dadurch erbrachter Beweis, dass im Monomethylphloroglucin durch den Eintritt von zwei Methylgruppen die dritte Hydroxylgruppe ebenso ist, wie ein Phloroglucindimethyläther. J. Herzig und F. Theuer. 855.

Monobromaldehyde, polymere: Bildung derselben bei der Einwirkung von Brom auf polymere Aldehyde in der Kälte. A. Franke. 205—209.

Monobromisobutyraldehyd, polymerer: Glatte Bildung desselben bei der Einwirkung von Brom auf trimolekularen Isobutyraldehyd in der Kälte, Darstg., Eig., Zus., Constitution. Überführung desselben in den monomolekularen Bromisobutyraldehyd durch andauernde

Monobrommethyliditursäure: siehe Methylbromdilitursäure.

Monochlormethyliditursäure: siehe Methylchlordilitursäure.

Monomethyläther des Dimethylphloroglucins: Stellungsnachweis der Methoxylgruppe in demselben durch Überführung in ein Isonitrosoderivat und Umwandlung des letzteren in ein Amidoderivat, beziehungsweise in ein Chinon. C. Bosse. 1021 f.

— des Phloroglucins: Darstg. desselben aus Diamidoanisol durch Kochen mit Wasser. Eig., Zus., Identität desselben mit dem von Weidel und Pollak Phloroglucin erhaltenen Monomethyläther. J. Herzig und Aigner. 435 f.

— Darstellung desselben durch Behandeln von Phloroglucin mit acetalkoholischer Salzsäure, Trennung vom gleichzeitig entstehenden Dimethyläther, Eig., Zus., Überführung in ein Dinitrosoderivat. H. Weidel und J. Pollak. 22 f.

— des Trimethylphloroglucins: Einwirkung von Brom auf denselben in Eisessiglösung; Bildung des Tribromtrimethylphloroglucins (identisch mit dem aus Trimethylphloroglucin erhaltenen Bromproducte) statt eines zu erwartenden Dibromproductes. K. Rohm. 510.

Monomethylester der Cinchomeronsäure. Überführung desselben in Cinchomeronaninsäure. Darstellung desselben aus Cinchomeronaminsäure. A. Kirpal. 963.

Monomethylharnsäure: Als Ausgangsproduct für die Darstellung von Methylalloxan sehr geeignet und dem Theobromin vorzuziehen. R. Andreasch. 282.

Monomethylphloroglucin: Einwirkung von Brom auf dasselbe in Eisessiglösung; Bildung eines normalen Bromderivates der tertiären Form (des Dibrommonomethylphloroglucins). K. Rohm. 498 f.

— Nachweis, dass im Dimethyläther desselben die dritte Hydroxylgruppe ebenso fixiert ist, wie im Phloroglucindimethyläther. J. Herzig und F. Theuer. 852.

Monomethylphloroglucindimethyläther: siehe Dimethyläther des Monomethylphloroglucins.

***p*-Mononitrobenzoesäure:** Bei der Nitrierung des Acethylbenzols statt des erwarteten Trinitroäthylbenzols erhalten. G. Weisweiler. 40.

Mononitrobrenzcatechindiäthyläther: Darstg., Eig., Zus. O. Wisinger. 1008.

α - und β -Mononitrobrenzcatechinmethyläthyläther: siehe Methyläthyläther des α - und β -Mononitrobrenzcatechins.

Monoxim des 3, 5-Dimethoxy-*p*-Chinons: Darstellung desselben aus Phloroglucindimethyläther durch Nitrosierung, Trennung von der gleichzeitig entstehenden Orthoverbindung, Eig., Zus., Constitution. H. Weidel und J. Pollak. 31.

Monoxim, des 3, 5-Dimethoxy-*o*-Chinons: In überwiegender Menge (80%) bei der Nitrosierung von Phloroglucindimethyläther neben der entsprechenden Paraverbindung (15%) erhalten. Darstg., Eig., Zus., Reduction desselben zu 3, 5-Dimethoxy-2-Amidophenolchlorhydrat, Constitution. H. Weidel und J. Pollak. 29.

— des Dinitrosomethylphloroglucins: Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dinitrosomethylphloroglucin erhalten. Darstg., Eig., Zus., Reduction. H. Weidel und J. Pollak. 58 f.

N.

β -Naphtol: Kuppelung desselben mit den 7 möglichen (diazotierten) α -Naphtolsulfosäuren. G. v. Georgievics. 831 f.

Naphtylaminsulfosäuren: Diazotierung und Kuppelung der sieben möglichen mit β -Naphtol zu Ozofarbstoffen. G. v. Georgievics. 831 f.

Natriumpentauranat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{UO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$): Bildung desselben beim Abdampfen einer Uranyl-natriumacetatlösung, Darstg., Eig., Zus. J. Zehenter. 247 f.

Natriumsalz des 3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon-4-Oxims: Darstg., Eig., Zus., Ätherifizierung. C. Bosse. 1031.

— der Methylviolursäure. Darstg., Eig., Zus. R. Andreasch. 288.

— der Monomethyldilitursäure: Darst., Eig., Zus. R. Andreasch. 294.

Natriumuranylacetat: Verhalten desselben gegen Wasser, und zwar: 1. Beim Kochen am Rückflusskühler (Bildung Uranylhydroxyd). 2. Beim Eindampfen am Wasserbade. (Bildung von Natriumpentauranat [$\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{UO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$].) J. Zehenter. 247—251.

Natronlauge: Einwirkung derselben auf das Propanal-2-Methyl-2-Oxy. A. Franke. 1122.

— Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung desselben auf Benzaldehyd. C. Pomeranz. 389 f.

Nebenreactionen: Erkennung der Anlagerung und Umlagerung des Cinchonins als solche. R. Wegscheider. 363.

„Nerogen D“: Handelsproduct, welches zur Erzeugung von „Sambesischwarz D“ Verwendung findet. Identisch mit 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin (entgegen den Angaben im französischen Patente, nach welchen es als symmetrisches Chlor-*m*-Phenylendiamin anzusprechen wäre). Paul Cohn und A. Fischer. 267 f.

Nickelacetylaceton: siehe Nickelsalz des Acetylacetons.

Nickelsalz des Acetylacetons: Darstellung desselben aus reinem Nickelhydroxydul und Acetylaceton, Eig., Zus., Dampfdichte (nach der Methode Bleier-Kohn). F. Gach. 103 f.

Nicotinsäure: siehe β -Pyridincarbonsäure.

Nicotinsäuremethylbetaïn: Acidität desselben. H. Meyer. 936.

Nipecotinsäure: Acidität desselben. H. Meyer. 925.

Nitril der α -Oxyisobuttersäure: Intermediäre Bildung derselben bei dem Abbau des α -Oxyisobutyraldehydoxims zu Aceton und Blausäure. A. Franke. 211, 215.

***o*-Nitrobenzaldehyd:** Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge desselben mit Isobutyraldehyd; Bildung eines Glycols neben Isobuttersäure. O. Herzog und O. Kruh. 1107.

Nitrocracken: siehe Dinitrocracken und Tetranitrocracken.

Nitrolsäuren: Analogien derselben mit den Violursäuren. R. Andreasch. 287.

Nitromalonylharnstoff, einfach methylierter: siehe Methylidilitursäure.

Nitrophenylalanin: Acidität desselben. H. Meyer. 920.

3-Nitrophthal- α -Methylestersäure: Darstg., Eig., Zus., Constitution. R. Wegscheider und A. Lipschitz. 787 f.

3-Nitrophthal- β -Methylestersäure: Darstg., Eig., Zus., Constitution. R. Wegscheider und A. Lipschitz. 787 f.

3-(α)-Nitrophthalsäure: Esterification derselben: *a*) mit Methylalkohol und Salzsäure, *b*) mit Methylalkohol und Schwefelsäure, *c*) des Silbersalzes mit Jodmethyl; Partielle Verseifung des Neutralesters; Esterification des Anhydrides mit Alkohol, des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl, mit Alkohol im Rohr; Constitution der Estersäuren. R. Wegscheider und A. Lipschitz. 787—801.

4-(β)-Nitrophthalsäure: Esterification derselben unter verschiedenen Bedingungen. R. Wegscheider und A. Lipschitz. 801 f.

3-Nitrophthalsäureanhydrid: siehe Anhydrid der 3-Nitrophthalsäure.

Nitrosoderivat des Methylphloroglucins: siehe Dinitrosomethylphloroglucin.
— $C_8H_9O_4N$: siehe Nitrosodimethylphloroglucin.

***p*-Nitrosodimethylanilin:** Einwirkung des Chlorhydrates desselben auf 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin, Bildung eines Chinonimidderivates (des Dimethyldiamidochlorphenazins). P. Cohn und A. Fischer. 277.

Nitrosodimethylphloroglucin: Darstellung desselben aus Dimethylphloroglucin durch Einwirkung von mit salpetriger Säure abgesättigter Salpetersäure. Eig., Zus., Constitution; Überführung desselben in Amidodimethyl-

phloroglucin durch Zinnchlorür und Salzsäure. H. Brunnmayr. 3—7.

Nitrosoisonitrosomethylphloroglucin: siehe Dinitrosomethylphloroglucin.

Nitrosomethylphloroglucinmonomethyläther: Darstellung desselben aus Methylphloroglucinmonomethyläther, Kalium und Essigsäure, Eig., Zus., Constitution; Reduction desselben zu 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidphenol. K. Konya. 424 f.

Nitroterephthalsäure: Verbesserung der Darstellungsmethode derselben, Eig., Salze, Titration, Veresterung (neutraler Methylester, *n*-Propylester u. a.). R. Wegscheider. 621 f.

1-Nitro-2, 4, 5-Trichlorbenzol: Zur Identifizierung des 2, 4, 5-Trichlorbenzols dargestellt, Eig., Identität mit dem schon beschriebenen 1-Nitro-2, 4, 5-Trichlorbenzol. P. Cohn und A. Fischer. 279.

O.

Octoglycol: Mechanismus der Bildung desselben aus Isobutyraldehyd. A. Franke. 1124.

Orthit von Arendal: Abscheidung mehrerer Fractionen aus demselben, die vielleicht ein neues Element enthalten. R. Pribram. 148—155.

Orthocyanbenzaldoxim: Umlagerung desselben zu Orthocyanbenzamid; Verseifung des letzteren zu Phtalimid (Posner); Analoger Reaktionsverlauf beim Tetrabromphtalein. H. Meyer. 266.

Oxäthylamin: siehe Aldehydammoniak.

Oxalat, des 4-Chlor-*m*-Phenylendiamins. Darst., Eig., Zus. P. Cohn und A. Fischer. 272.

— des α -Pseudocinchonicins: Darstg., Eig., Krystallwassergehalt. Zd. H. Skraup und R. Zwerger. 560.

Oxalsäure: Beschleunigende Wirkung derselben bei der Oxydation von Indigo durch Chromsäure; Versuche diese auffallende Wirkungsweise der Oxalsäure aufzuklären. G. v. Georgievics und L. Springer. 413 bis 421.

Oxim des Aldols aus Acetaldehyd und Propionaldehyd: Versuch der Darstellung desselben aus dem entspr. Aldol und Hydroxylaminchlorhydrat, Sodalösung; Bildung von Tiglinaldehydoxim statt des zu erwartenden Aldoloxims. F. X. Schmalzhofer. 688 f.

— des Aldols aus Form- und Isobutyraldehyd: Darstg., Eig., Zus., Moleculargewicht. L. Wessely. 230.

— des Aldols aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd: Moleculargröße desselben bei verschiedener Temperatur ermittelt nach der neuen Dampfdichtbestimmungsmethode von Bleier und Kohn. L. Kohn. 92.

— der 3, 5-Dimethoxy-*o*-Chinons: siehe Monoxim des 3, 5-Dimethoxy-*o*-Chinons.

Oxim des Dinitrosomethylphloroglucins: siehe Monoxim des Dinitrosomethylphloroglucins.

- des α -Oxyisobutyraldehydes: Aus Monobromisobutyraldehyd, Hydroxylaminchlorhydrat und Sodalösung durch Austausch des Aldehydsauerstoffes gegen die Isonitrosogruppe und gleichzeitiger Ersatz des Bromatoms durch die Hydroxylgruppe; Darstg., Eig., Zus., Abbau desselben zu Aceton und Blausäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (analog dem Abbau der Oxime der Zuckergruppe). A. Franke. 214 bis 219.
- des Methylisopropylketons: Zum Zwecke der Identifizierung des bei der Einwirkung von verd. Schwefelsäure auf das Pentaglycol entstehenden Körpers $C_5H_{10}O$ mit Methylisopropylketon dargestellt, Eig. A. Fischer und B. Winter. 315.
- des Tetrabromphenolphtaleins: Aus Tetrabromphenolphthalein und Hydroxylamin, Überführung desselben in Dibromparaoxyphthalanil durch weiteres Behandeln mit Hydroxylamin. Bestätigung der vom Verfasser für das Tetrabromphenolphthaleinoxim gegebene Constitutionsformel durch diesen Reaktionsverlauf. H. Meyer. 263—266.
- des Tiglinaldehydes: Bildung desselben bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das Aldol aus Acetaldehyd und Propionaldehyd. F. X. Schmalzhofer. 688 f.
- $C_9H_{11}O_4N$: siehe 3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon-4-Oxim.
- $C_{11}H_{15}O_2N$: Aus dem Aldol $C_{11}H_{14}O_3$ (Isobutyraldehyd und Salicylaldehyd) dargestellt, Eig., Zus. O. Herzog und O. Kruh. 1098.

Oximäther $C_{10}H_{13}O_4N$: siehe Methyläther des 3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon-4-Oxims.

Oximanhydrid der β -Benzoylpicolinsäure-*p*-Carbonsäure: siehe Phenylpyrid-*o*-Oxazinon-*p*-Carbonsäure.

Oximidoketone: Analogien derselben mit den Violursäuren. R. Andreasch. 287.

***o*-Oxybenzaldehyd**: Condensation desselben mit Isobutyraldehyd, und zwar mittelst Pottaschelösung (Bildung eines sehr zersetzlichen Aldoles), mittelst conc. Salzsäure (Bildung desselben Aldoles), mittelst alkoholischen Kalis (Bildung von Octoglycol und Salicylaldehydkali). O. Herzog und O. Kruh. 1095. f.

- Condensation desselben mit Dimethylphloroglucin zu 5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluoron. H. Weidel und F. Wenzel. 65 f.
- Condensation desselben mit Methylphloroglucin; Bildung des Methyl-8-Oxyfluorons. H. Weidel und F. Wenzel. 69 f.

Oxycracken: siehe Dioxycracken.

Oxyd $C_5H_{10}O$: Bei der Reduction des Acetylacetons in saurer Lösung statt des erwarteten Glycols erhalten (nicht ganz rein dargestellt). F. Gach. 101 f.

- $C_{10}H_{20}O_2$: Bildung desselben aus dem Glykol $C_5H_2O_2$ durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure; Darst.; Trennung vom gleichzeitig ent-

stehenden Aldehyd $C_5H_{10}O$; Eig., Zus. Constitution. F. X. Schmalzhofen.

- Bildung desselben bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Pentaglycol in der Hitze; Trennung von zwei gleichzeitig entstehenden niedriger siedenden Körpern (Methylisopropylketon und Isovaleraldehyd) durch Destillation; Eig., Zus., Constitution, Verhalten des Oxydes *a*) gegen Wasser (keine Einwirkung), *b*) gegen verd. Schwefelsäure (Bildung der niedriger siedenden Producte), *c*) gegen alkoholisches Ammoniak (keine Einwirkung), *d*) gegen Phosphorpentachlorid (Entstehung mehrerer, schwer zu trennender, chlorhaltiger Producte), *e*) gegen Bromwasserstoff (Bildung von Pentaglycoldibromid, *f*) gegen Essigsäureanhydrid (keine Einwirkung), *g*) gegen Zinkäthyl (keine Einwirkung). A. Fischer und B. Winter. 301—313.

Oxydationsprocess: Beiträge zur Kenntnis desselben, insbesondere der Oxydation von Indigo durch Chromsäure bei Anwesenheit von Oxalsäure und der Oxydation der Oxalsäure durch Permanganat. G. v. Georgievics und L. Springer. 413—421.

Oxydiamidoäthylbenzolchlorhydrat: siehe Chlorhydrat des Diamidooxyäthylbenzols.

Oxy-3, 7-Dimethylharnsäure: Störendes Nebenproduct bei der Darstellung von Methylalloxan aus Theobromin. R. Andreasch. 282.

α -Oxyisobuttersäure: Aus α -Monobromisobutyraldehyd durch Oxydation mittels Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Identifizierung durch Schmelzpunkt und Titration. A. Franke. 213.

Oxyisobutyraldehyd: siehe Propanal-2-Methyl-2-Oxy.

1, 3-Oxy-5-Methoxybenzol: siehe Monomethyläther des Phloroglucins.

1-Oxy-3-Methoxy-Carbonyl-4-Amido-Xylenol: Darstg., Eig., Zus. C. Bosse. 1030.

Oxyphtalanil: Acidität desselben. Meyer. 945.

Oxyphtalidanil: Acidität desselben. H. Meyer. 944.

Oxypicolinsäure: Darstellung derselben durch Oxydation des Aldols aus Form und Isobutyraldehyd, Eig., Zus., Constitution, Oxydation derselben zu Dimethylmalonsäure. L. Wessely. 224.

α -Oxypyridin: Darstellung desselben aus Chinolinaminsäure (erhalten aus Chinolinsäuremonomethylester); Rückschluss auf die Constitution dieser Esters. A. Kirpal. 961.

Oxysäure $C_5H_{10}O_3$: siehe Oxypicolinsäure.

- $C_5H_{10}O_3$: siehe α -Methyl- β -Oxybuttersäure.
- $C_8H_{16}O_3$: Analogie in der Bildung derselben aus Isobutyraldol und der Bildung der α -Oxyisobuttersäure aus α -Oxyisobutyraldehyd. A. Franke. 1124 f.
- $C_9H_{12}O_3$: Aus dem Glycol $C_9H_{14}O_2$ (erhalten durch Condensation von Furfurol mit Isobutyraldehyd mittels alkoholischen Kalis) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung, Eig., Silber-, Barium-, Ammoniumsalz. G. Lindauer. 75.

Oxyterephthalsäure: Esterification derselben, Verseifung des Neutralester, Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz, von Methylalkohol im Rohr; Eigenschaften und Constitution der Estersäuren. R. Wegscheider und K. Bittner. 646 f.

Ozon: Einfluss desselben auf die Entzündlichkeit dünner Schichten von Wasserstoffknallgas. F. Emich, 1066 f.

P.

Papaveraldin: Reduction desselben zu Papaverinol. L. Stuchlik. 814.

Papaverinol: Darstellung desselben aus Papaveraldin durch Reduction mit Zinkstaub in Eisessiglösung, Eig., Zus., Krystallform, Chlorhydrat, Chloroplatinat, Pikrinsäureverbindung, Benzoylproduct und andere Derivate. L. Stuchlik. 813 f.

Papaverinoläthylbromid: Darstg., Eig., Zus. L. Stuchlik. 826.

Papaverinolbenzylchlorid: Darstg., Eig., Zus. L. Stuchlik. 827.

Papaverinolmethylchlorid: Darstg., Eig., Zus. L. Stuchlik. 825.

Papaverinolmethyljodid: Darst., Eig., Zus. L. Stuchlik. 824.

Papaverinsäure: Acidität derselben. H. Meyer. 934.

Paraaldehyde: siehe Aldehyde, polymere.

Paraamidophenol: Condensation desselben mit Phtalsäureanhydrid zu Para-oxyphthalanil. H. Meyer. 265.

Paraaminobenzoessäure: Acidität derselben. H. Meyer. 929.

Parabromaldehyde: siehe Bromaldehyde, polymere.

Parafuchsin: Verhalten derselben gegen Natronlauge. G. v. Georgievics 407 f.

Paraldol (Würtz): Moleculargröße desselben, Nachweis, dass es sich in nichts, als im Aggregatzustande vom zähen Aldol unterscheidet. L. Kohn. 86.

Paraoxyphthalanil: Überführung desselben Dibromparaoxyphthalanil durch Brom in Eisessiglösung. H. Meyer. 265.

Pech, „rothes“: Bei der Raffination des galizischen und russischen Erdöles wie auch anderer Producte, als Sublimat in den Halmen und Abzugsröhren der Destillirblasen beobachtet. Wahrscheinlicher Vorgang bei der Bildung desselben; Abscheidung eines neuen Kohlenwasserstoffes $C_{24}H_{18}$ aus demselben. J. Claudy und J. Fink. 118—136.

Pentaacetylamidodimethylphloroglucin: Aus Amidodimethylphloroglucinchlorhydrat und Essigsäureanhydrid, Darstg., Eig., Zus., Acetylbestimmung. H. Brunnmayr. 7f.

Pentaacetylderivat des 3, 5-Diamido-2, 4, 6-Trioxytoluols: Darstg., Eig., Zus., Constitution. H. Weidel und J. Pollak. 57.

Pentaglycol: siehe Dimethylpropandiol.

Pentaldol: siehe Aldol aus Form- und Isobutyraldehyd.

Pentan-2-4-dion: siehe Acetylaceton.

Pentandisäure-2-Methyl-3-Methoäthylsäure: Darstg. des Esters derselben aus Methylglutaconsäureester und Malonester, Überführung desselben durch Verseifung und gleichzeitige Kohlenpentandisäure-2-Methyl-3-Methoäthylsäureabspaltung in die Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure, welche vollständig identisch ist mit der aus Cinchonin gewonnenen Säure $C_8H_{12}O_6$; Rückschluss auf die Constitution des Cinchonins. Zd. H. Skraup. 910f.

Pentäuranat ($Na_2O \cdot 5 UO_3 + 5 H_2O$): siehe Natriumpentauranat.

Permanganat: siehe Kaliumpermanganat.

Phenazin (Dimethyldiamidochlor): Aus 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin und *p*-Nitrosodimethylanilin, Darstg., Eig., Überführung in einen Eurhodin-farbstoff. P. Cohn und A. Fischer. 277.

Phenol: Hinweis auf die gradweise Differenz bezüglich der Leichtigkeit, mit welcher sich dasselbe, das Resorcin und das Phloroglucin mit Ammoniak umsetzen. A. Friedl. 487.

Phenolform des Phloroglucins: Zusammenstellung der Derivate, die sich unzweifelhaft von dieser ableiten. F. Kaufler. 993.

Phenolphthalein (Tetrabrom): siehe Tetrabromphenolphthalein.

Phenolsafranin: Erklärung der auffälligen Abnahme der Leitfähigkeit der freien Base (Hantsch und Osswald) durch die Annahme einer theilweisen Isomerisation (Bildung der Pseudobase) und nachheriger Salzbildung. G. v. Georgievics. 411.

Phentetrol- (1, 3 Dimethyl): siehe Dimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrol.

1, 3, 4, 5-Phentetrol-2-Methyl, Derivate desselben: Darstg. einiger vom Methylphloroglucinmonomethyläther ausgehend, u. zw. des Nitroso-methylphloroglucinmonomethyläthers, 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenols, des 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-*p*-Chinons und des 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-*p*-Hydrochinons. R. Konya. 422—432.

Phenylalanin: Acidität desselben. H. Meyer. 920.

Phenylcarbaminsäureester des Papaverinols: Darstg., Eig., Zus. L. Stuchlik. 823.

Pr-1-Phenyl-2, 3-Dimethylindol: Darst. desselben durch Erhitzen von Pr-1 π -Phenyl-3, 3-Dimethylindolinol mit Salzsäure (unter Wanderung einer Methylgruppe), Eig., Zus., Constitution, Verhalten desselben gegen Jodmethyl (Bildung des Jodides vom Pr-1 π -Phenyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolins, analog der Bildung der E. Fischer'schen Base aus Trimethylindol). K. Brunner. 180f.

Pr-1-Phenyl-3, 3-Dimethylindolinol (2): Bildung desselben aus Isobutyliden-diphenylhydrazin analog der Bildung des 1, 3, 3-Trimethylindolinol aus Isobutylidenmethylphenylhydrazin, Darst., Eig., Zus., Constitution; Überführung der Base in das Pr-1-Phenyl-3, 3-Dimethylindolinon (2) und in das Pr-1-Phenyl-2, 3-Dimethylindol. K. Brunner. 173 f.

— Ein empfindliches Ragens auf salpetrige Säure in Brunnenwässern. Brunner. 177.

Pr-1-Phenyl-3,3-Dimethylindolinon (2): Darstg. desselben aus Pr-1*n*-Phenyl-3,3-Dimethylindolinol durch Oxydation mittels Silbernitrat, Eig., Zus., Constitution. K. Brunner. 177.

Pr-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolin: Synthese desselben aus Isopropylmethylketon und Diphenylhydrazon; Darstg. der freien Base aus dem Jodid oder dem Zinnchlorürdoppelsalze mittels Kalilauge, Eig., Zus., Constitution; Analogie mit der E. Fischer'schen Base betreffs Darstellung und Verhalten; daraus Rückschluss auf die Constitution der letzteren. K. Brunner. 156—173.

***m*-Phenylendiamin (Chlor-4):** siehe Chlor-*m*-Phenylendiamin.

Phenylhydrazid des Cantharidins: Constitution desselben. H. Meyer. 978.

Phenylhydrazin: Einwirkung desselben auf Acetessigmethylester. P. Cohn. 203.

- reagiert nicht mit α - und β -Isocinchonin. Zd. H. Skraup und R. Zwerger. 557 f.
- wirkt auf α -Pseudocinchonin nicht ein; wohl aber auf das α -Isocinchonin. Zd. H. Skraup und R. Zwerger. 560 f.
- Hinweis auf die Analogie des Reaktionsverlaufes, bei Einwirkung desselben auf Phloroglucin und bei Einwirkung von Äthylamin auf Phloroglucin. A. Friedl. 483 f.
- wirkt auf β -Isocinchonin nicht ein. Zd. H. Skraup. 522.

Phenylhydrazon der β -Phenylpyridylketon-*p*-Carbonsäure; Darstg., Eig., Zus., H. L. Fulda. 991.

Phenylhydrazonanhydrid der β -Benzoylpicolinsäure-*p*-Carbonsäure: siehe 1*n*-Phenyl-3-Phenylchinolinazon-*p*-Carbonsäure.

Phenylisocyanat: reagiert nicht mit α - und β -Isocinchonin. Zd. H. Skraup und R. Zwerger. 153 f.

- Einwirkung desselben auf Cinchonin, Bildung eines Urethans (Nachweis einer Hydroxylgruppe). Zd. H. Skraup und R. Zwerger. 552 f.

Pr-1-Phenyl-2-Methylen-3,3-Dimethylindolin: Bildung desselben bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Pr-1*n*-Phenyl-2,3-Dimethylindols (analog der E. Fischer'schen Base [Pr-1*n*-Methyl-3,3-Dimethyl-2,1-Phenyl-5-Methylpyrazolin]; Darstg. desselben aus Aldol und Phenylhydrazin. Eig., Zus., Bildung desselben Körpers bei der Einwirkung von Crotonaldehyd auf Phenylhydrazin. G. B. Trener. 1111 f.

1*n*-Phenyl-3-Phenylchinolinazon-*p*-Carbonsäure: Darstg., Eig., Zus. H. L. Fulda. 987.

Phenylpyrid-*o*Oxazinon-*p*-Carbonsäure: Darstg., Eig., Zus. H. L. Fulda. 986.

β -Phenylpyridylketon-*p*-Carbonsäure: Darstg., Eig., Zus., Derivate. H. L. Fulda. 988.

Phloramin: Hinweis auf die Analogie der Bildung desselben mit der des Methylphloramins. A. Friedl. 483 f.

Phloroglucin: Analogie zwischen der Bildung des Phloramins aus demselben und der des Methylphloramins aus Methylphloroglucin. A. Friedl. 483 f.

Phloroglucin: Directe Überführung desselben in den Trimethyläther durch Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure. Beweis, dass ein principieller Unterschied zwischen den drei Hydroxylgruppen nicht mehr angenommen werden kann. J. Herzig und H. Kaserer. 875 f.

- Benzylirung desselben mittels Benzylchlorid und Kalilauge. F. Kaufler. 997 f.
- Vereinfachte Darstellung desselben aus Trinitrobenzol unter Vermeidung von jeglicher Vacuum-Destillation. H. Weidel und J. Pollak. 20 f.
- Einfluss der eintretenden Radicale auf die Tautomerie desselben. F. Kaufler. 993.

Phloroglucine, homologe: Einwirkung von Brom auf dieselben in Eisessiglösung, u. zw. auf Monomethyl-, Dimethyl- und Trimethylphloroglucin; Bildung normaler Bromderivate der tertiären Form beim Monomethyl- und beim Dimethylphloroglucin; Bildung eines Tribromtrimethyltriketohexamethylens beim Trimethylphloroglucin. (Letzteres noch nicht ganz sichergestellt.) K. Rohm. 498—511.

- Condensation derselben mit Salicylaldehyd. H. Weidel und F. Wenzel. 62 f.
- Studien über die Alkyläther derselben, u. zw. des Monomethylphloroglucins. J. Herzig und F. Theuer. 852 f.

Phloroglucinäther: Zur Kenntnis der Nitrosoderivate derselben. Besprechung der bisher darüber vorliegenden Arbeiten. Neue Beobachtungen bei der Nitrosierung des Phloroglucinmonomethyläthers und Phloroglucindimethyläthers. H. Weidel und J. Pollak. 15—35.

Phloroglucinalkyläther: siehe Alkyläther des Phloroglucins.

Phloroglucindimethyläther: siehe Dimethyläther des Phloroglucins.

Phloroglucin (1-Methyl-3, 5-Diamido): siehe 3, 5-Diamido-2, 4, 6-Trioxytoluol.

Phloroglucinmonoäthyläther: siehe Monoäthyläther des Phloroglucins.

Phloroglucinmonomethyläther: siehe Monomethyläther des Phloroglucins

Phloroglucintrimethyläther: siehe Trimethyläther des Phloroglucins.

Phosphorpentachlorid: Einwirkung desselben auf Cinchonin, Bildung von Cinchoninchlorid (Nachweis einer Hydroxylgruppe im Cinchonin). Zd. H. Skraup und R. Zwerger. 572 f.

- wirkt auf α - und auf β -Isocinchonin nicht ein (Abwesenheit einer Hydroxylgruppe). Zd. H. Straup und R. Zwerger. 545 f.
- Einwirkung desselben auf das Oxyd $C_{10}H_{20}O_2$ (aus Pentaglycol), Bildung mehrerer durch Destillation nicht zu trennender, chlorhaltiger Producte. A. Fischer und B. Winter. 309.

Phtalanil: Acidität desselben. H. Meyer. 944.

Phtalidanil: Acidität desselben. H. Meyer. 944.

Phtalimid: Acidität desselben. H. Meyer. 942.

Phtaloylaminoessigsäure: Acidität derselben. H. Meyer. 927.

Phtalsäure: Durch Spaltung des Dibromparaoxyphthalanils mittels concentrirter Salzsäure erhalten. H. Meyer. 265.

Phtalsäureanhydrid: Condensation desselben mit Paraoxyamidophenol zu Paraoxyphthalanil. H. Meyer. 265.

Physiologische Wirkung: Prüfung des salzsauren Papaverinals auf dieselbe. Prof. Pohl. 819 f.

Picen aus dem Braunkohlentheer von Burg isolierter Kohlenwasserstoff): Nicht identisch mit dem Cracken (neuer Kohlenwasserstoff, welcher aus dem sog. „rothen Pech“ isoliert wurde). J. Claudy und J. Fink. 133.

Picolinsäure: Acidität derselben. H. Meyer. 934.

Picolinsäureäthylbetain: Acidität desselben. H. Meyer. 936.

Pikrat des Pr-1-Phenyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolin: Darst., Eig. K. Brunner. 169.

Pikrinsäureverbindung des Papaverinols: Darstg., Eig., Zus. L. Stuchlik. 821.

Pinoresinol: Trockene Destillation desselben. M. Bamberger und E. Vischner. 949.

Pipicolinsäure: Acidität derselben. H. Meyer. 924.

Piperidin-3-Methylsäure-4-Äthylsäure: Nach den bisherigen Versuchen (Königs) angenommene Constitutionsbezeichnung für die Cincholoiponsäure; Nachweis, dass der letzteren wirklich diese Constitution zukommt und nicht die einer Piperidin-3-Methylsäure-4-Methyl, 4-Methylsäure. Zd. H. Skraup. 879 f.

Piperidin-3-Methylsäure-4-Methyl, 4-Methylsäure: Nachweis, dass der Cincholoiponsäure nicht die Formel derselben zukommt, sondern die einer Piperidin-3-Methylsäure-4-Äthylsäure (Königs). Zd. H. Skraup. 879.

Platinchlorid: Doppelsalz desselben mit Pr-1*n*-Phenyl-3, 3, Dimethylindolinol (2). K. Brunner. 176.

Platindoppelsalze: siehe Ghloroplatinate.

Platinmohr, gepresstes: Ermittlung der Leitfähigkeit desselben. F. Streinz. 468 f.

Polymerisation, der Aldole: Völlig verschieden von der bei den Aldehyden bekannten Polymerisation und auch von der oft unter dem Namen „Polymerisation“ angeführten Aldol- und Benzoincondensation. L. Kohn. 84.

— des α -Bromisobutyraldehyds: bewirkt durch eine Spur Säure, auch schon durch Zusatz von wenig Wasser. A. Franke. 214.

Polyuranate: Bildung von krystallisirten beim Kochen von Uranylacetat und Uranylacetatdoppelsalzen mit Wasser. Bestätigung der von Zimmermann ausgesprochenen und bewiesenen Annahme, dass im Hinblick auf die Stellung des Urans im periodischen Systeme, ähnlich wie bei Chrom, Molybdän und Wolfram krystallisirte Chromate, Molybdate und Wolframate, auch beim Uran analoge Verbindungen existieren können. J. Zehenter. 235—255.

Pottasche: siehe Kaliumcarbonat.

Propanal (2-Methyl-2-Brom): Glatte Bildung desselben aus dem polymeren Propanal (2-Methyl-2-Brom) durch andauerndes Erhitzen auf 160°.

Darstg., Eig., Zus., Constitution. Überführung desselben in Propanal (2-Methyl-2-Oxy) durch Kochen mit Wasser. A. Franke. 210—215.

- Einwirkung von Natronlauge auf dasselbe, Bildung von Propan-1, 2-diol-2-Methyl und Propansäure-2-Methyl-2-Oxy. A. Franke. 1130.

Propanal-2-Methyl-2-Oxy: Darstellung desselben aus α -Bromisobutyraldehyd durch Kochen mit Wasser. Eig., Identität mit dem von Gorboed und Kessler aus Isobutylalkohol und Jod erhaltenen Oxyisobutyraldehyd. A. Franke. 218.

- Neue Angaben über die Darstellung desselben; Einwirkung von Natronlauge, Bildung von Propan-1, 2-Diol-2-Methyl und von Propansäure-2-Methyl-2-Oxy. (Analogon zur Reaction Canizzaro's.) A. Franke. 1122.

Propan: (1, 3-diol 2, 2-Dimethyl): siehe Pentaglykol.

Propan-1, 3-Diol (3-Furfur-2, 2-Dimethyl): siehe Glykol $C_9H_{14}O_2$ aus Isobutyraldehyd und Furfurol.

Propan-1, 2-diol-2-Methyl: Bildung desselben neben Propansäure-2-Methyl-2-Oxy bei der Einwirkung von Natronlauge auf Propanal-2-Methyl-2-Oxy und auf Propanal-2-Methyl-2-Brom; Eig., Zus. (Analog der Bildung von Benzylalkohol aus Benzaldehyd.) A. Franke. 1122 f.

Propandisäure (2, 2-Dimethyl): siehe Dimethylmalonsäure.

Propanan: siehe Aceton.

Propansäure (2-Methyl-2-Oxy): siehe α -Oxyisobuttersäure.

Propionaldehyd: Condensation desselben mit Acetaldehyd durch Kaliumbicarbonat (weniger glatt durch Kaliumcarbonat) zu einem Aldol $C_5H_{10}O_2$. F. X. Schmalzhofer. 671 f.

Propionaldol: Moleculargröße desselben, u. zw. des frisch destillierten, dünnflüssigen und des nach längerem Stehen zähe gewordenen, ermittelt nach der einen Dampfdichtebestimmungsmethode von Bleier und Kohn. J. Kohn. 93.

n-Propylalkohol: Einwirkung desselben auf Nitroterephthalsäure. Bildung des neutralen Nitroterephthalsäure-n-Propylesters. R. Wegscheider. 629 f.

n-Propylanthranilsäure: Darstg., Eig., Zus., Acidität. H. Meyer. 931.

n-Propylester, neutraler der Nitroterephthalsäure: Darstg., Eig., Zus. R. Wegscheider. 630.

n-Propyljodid: Einwirkung desselben auf Phloroglucin in alkalischer Lösung; Bildung eines Tetrapropylphloroglucins. F. Kaufler. 1000 f.

Pseudobase von Farbstoffen: Annahme der Bildung derselben durch Isomerisation der echten Farbstoffbase zur Erklärung des auffälligen Sinkens der Leitfähigkeit von Farbbasen. G. v. Georgievics. 411 f.

α -i-Pseudocinchonin: Base, die durch Umlagerung des α -Isocinchonins entsteht; Darstg., Eig., Oxalat, Jodhydrat. Zd. H. Skraup und R. Zwerger. 558 f.

Pseudosäure (Methylpseudoviolursäure): Umlagerung derselben in die echte Methylviolursäure (von welcher sich die Salze ableiten) beim Lösen im Wasser. R. Andreasch. 286.

Pulver, gepresste: Elektrische Leitfähigkeit derselben. F. Streinz. 461—481.

Pyrazolinderivat $C_{10}H_{12}N_2$: siehe 1-Phenyl-5-Methylpyrazolin.

β -Pyridincarbonsäure: Bildung derselben in überwiegender Menge bei den bisher üblichen Darstellungsmethoden der γ -Pyridincarbonsäure; Auffindung einer neuen Darstellungsweise der γ -Pyridincarbonsäure, bei welcher die Bildung der β -Pyridincarbonsäure vermieden wird. L. Ternájdó. 446.

— Acidität derselben. H. Meyer. 934.

γ -Pyridincarbonsäure: Darst. derselben aus dem Methylester (erhalten durch trockene Destillation des Cinchomeronsäuremonomethylester-Silbersalzes) durch Verseifung mittels Ätzkali. Eig., Zus., Identifizierung durch das Platindoppelsalz; Darstg. und Beschreibung mehrerer Derivate derselben. L. Ternájdó. 446—460.

— Acidität derselben. H. Meyer. 934.

γ -Pyridincarbonsäureamid: Darstg. desselben aus dem entsprechenden Methylester durch Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak; Eig., Zus. L. Ternájdó. 459 f.

γ -Pyridincarbonsäuremethylesterbetain: Darstg. desselben aus dem Jodmethylat (oder Chlormethylat) des γ -Pyridincarbonsäureesters durch Schütteln mit feuchtem Silberoxyd; Eig., Zus., Platindoppelsalz. L. Ternájdó. 456 f.

γ -Pyridincarbonsäuremethylester: Darstg. desselben aus dem Silbersalze des Cinchomeronsäuremonomethylesters durch trockene Destillation, Eig., Zus., Verseifung zu γ -Pyridincarbonsäure. L. Ternájdó. 451 f.

γ -Pyridincarbonsäuremethylesterchlorhydrat: siehe Chlorhydrat des γ -Pyridincarbonsäuremethylesters.

Pyridintricarbonsäure: gibt beim Erhitzen mit essigsäureanhydridhaltigem Eisessig kleine Mengen von γ -Pyridincarbonsäure. L. Ternájdó. 447.

— Acidität derselben. H. Meyer. 934.

Pyrogene Processe: Unterscheidung derselben in zersetzende (analytische) und in aufbauende (synthetische) Processe. Bedeutung derselben bei der Bildung des sog. „rothen Peches“, welches sich bei der Raffination von Erdölen u. a. in den Halmen und Canälen der Destillationsapparate abscheidet. J. Claudy und J. Fink. 119 f.

Pyroguajacin: Auffindung desselben in dem Destillate von Lariciresinol; Identifizierung mit dem von Herzig und Schiff beschriebenen Producte. M. Bamberger und E. Vischner. 566 f.

Q.

Quecksilber: Schnelle und exacte Methode zum Nachweis desselben im Harn. A. Jolles. 352.

Quecksilberchloriddoppelsalz: Aus Pr-1-Phenyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolin und Quecksilberchlorid. Darstg., Eig. K. Brunner. 170.

— des Pr-1 α -Phenyl-3, 3-Dimethylindolinols (2); Darstg., Eig., Zus. K. Brunner. 176.

Quecksilbersalz des Acetylacetons, basisches: Aus Acetylaceton und Quecksilberoxyd, Darstg., Eig., Zus. (Auch beim Behandeln des Acetylacetons mit Aluminiumamalgam erhalten). F. Gach. 113 f.

R.

Radicale eintretende: Einfluss derselben auf die Tautomerie des Phloroglucins. F. Kaufler. 993.

Räumliche Configuration: Einfluss derselben auf die Art und Weise, in der halogenisierte Kohlenwasserstoffe mit Phloroglucin reagieren. F. Kaufler. 1003.

Reaktionsgeschwindigkeit: Ermittlung derselben bei der Einwirkung von Natronlauge auf Benzaldehyd. C. Pomeranz. 389 f.

Reaktionsgeschwindigkeiten: Form der Gleichungen für dieselbe in dem speciellen Falle der Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Cinchonin. R. Wegscheider. 361 f.

— in beliebigen, homogenen Systemen; Formulierung derselben. R. Wegscheider. 693.

Reaktionsgleichungen: Form derselben für den speciellen Fall der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Cinchonin. R. Wegscheider. 368 f.

Reagens Millon'sches: siehe Millon'sches Reagens.

Resorcin: Hinweis auf den gradweisen Unterschied in der Leichtigkeit, mit welcher sich Phenol, Resorcin und Phloroglucin mit Ammoniak umsetzen und Versuch einer Erklärung hiefür. A. Friedl. 487.

Röntgenstrahlen: Einfluss derselben auf die Entzündlichkeit von Knallgas. F. Emich. 107 f.

Rosanilinbase, gefärbte: Beiträge zur Kenntnis derselben. G. v. Georgievics. 407—412.

Rosanilinsaures Rosanilin: Annahme der Bildung desselben aus der Carbinolbase des Rosanilins. G. v. Georgievics. 411.

Roths Meer: Chemische Untersuchung von Wasser- und Grundproben aus demselben. K. Natterer. 1037 f.

S.

Sacharin: Acidität desselben. H. Meyer. 945.

Safranin: Erklärung des auffälligen Sinkens der Leitfähigkeit der freien Base durch die Annahme theilweiser Isomerisation (Bildung der Pseudobase) und nachheriger Salzbildung. G. v. Georgievics. 411 f.

Salicylaldehyd: siehe o-Oxybenzaldehyd.

Salicylaldehydäthyläther: siehe Äthyläther des Salicylaldehydes.

Salicylaldehydmethyläther: siehe Methyläther des Salicylaldehydes.

Salicylsäure: Beschleunigende Wirkung derselben bei der Oxydation von Indigo durch Chromsäure. G. v. Georgievics und L. Springer. 417.

Salinenproben: Chemische Untersuchung solcher (herstammend von der Insel Ghuleifaka im Rothen Meer). K. Natterer. 1052.

Salpetersäure, mit salpetriger Säure gesättigte: Zur Darstellung des Nitrosodimethylphloroglucins besonders gut geeignet. H. Brunnmayr. 3.

Salpetrige Säure: Außerordentlich empfindliches Reagens auf dieselbe (Pr-1-Phenyl-3, 3-Dimethylindolinol [2]). K. Brunner. 176.

— Einwirkung derselben auf Hexäthylidentetramin; Bildung eines Körpers $C_{19}H_{35}N_{11}O_5$ (?), dessen Bildung kaum erklärbar ist; Hinweis auf das verschiedene Verhalten des Hexamethylentetramins gegen salpetrige Säure. R. Kudernatsch. 144 f.

Salze, bromwasserstoffsäure: siehe Bromhydrate.

Sarkosin: Acidität desselben. H. Meyer. 923.

Säure $C_8H_{12}O_6$: Aus Dimethylcincholoiponsäure durch Schmelzen mit Ätzkali erhalten. Darstg., Eig., Zus. Identität derselben mit der synthetisch erhaltenen Säure $C_8H_{12}O_6$ (aus Methylglutaconsäureester und Malonsäureester), siehe auch Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure. Zd. H. Skraup. 901 f.

Säureamide: Hinweis auf eine mögliche Analogie der Bildung derselben aus den Ammonsalzen und der Bildung der Amidoderivate des Phloroglucins und Methylphloroglucins. A. Friedl. 487.

Säureammonsalze: Hinweis auf eine mögliche Analogie zwischen der Phloraminbildung und der Bildung von Säureamiden aus denselben. A. Friedl. 487.

Säureester: Prüfung derselben auf doppelte Bindung mittels Permanganat nur mit Vorsicht anzuwenden. Zd. Skraup. 897.

Säureimide: Acidimetrie derselben. H. Meyer. 941 f.

Säuren, zwei- und mehrbasische, unsymmetrische: Untersuchungen über die Veresterung derselben. R. Wegscheider 621 f., R. Wegscheider und K. Bittner. 638 f.

Schiff'sche Basen: siehe Basen, Schiff'sche.

Schwefel: Dampfdichte desselben unter stark verminderten Druck, bestimmt bei verschiedenen Temperaturen, nach der neuen Methode von O. Bleier und L. Kohn. 575—620.

Schwefelmodifikationen: Beobachtungen über Entstehung verschiedener, anlässlich der Dampfdichtebestimmung des Schwefels unter vermindertem Drucke. O. Bleier und L. Kohn. 616.

Schwefelsäure: Einwirkung derselben auf das Glykol $C_5H_{12}O_2$; Bildung eines Oxydes $C_{10}H_{20}O_2$ und eines Aldehydes $C_5H_{10}O$ (Äthylmethylacetaldehyd). F. X. Schmalzhofer. 681 f.

— Einwirkung desselben auf Dimethylpropandiol im Rohr: Bildung eines Oxydes $C_{10}H_{20}O_2$, eines Aldehydes $C_5H_{10}O$ und eines Ketons $C_5H_{10}O$. A. Fischer und B. Winter. 301—318.

Schwefelsäure, verdünnte: Einwirkung derselben auf das Oxyd $C_{10}H_{20}O_2$ (aus Pentaglycol aus Schwefelsäure); Bildung derselben Producte, wie bei der Einwirkung von verd. Schwefelsäure auf Pentaglycol. A. Fischer und B. Winter. 308.

Schwefelsaure Salze: siehe Sulfate.

Schwefelwasserstoffwasser: Anwendung desselben zur colorimetrischen Bestimmung des Quecksilbers im Harn. A. Jolles. 353 f.

Schwingungen, elektrische: Einfluss derselben auf die Entzündlichkeit von Knallgas. F. Emich. 1071 f.

Silber, metallisches: Einwirkung von Chlor auf dasselbe im Licht und im Dunkeln. V. v. Cordier. 184—199.

Silbersalz des Cinchomeronsäuremonomethylesters: Darst., Eig., Überführung in γ -Pyridincarbonsäuremethylester durch trockene Destillation. L. Ternágyó. 449 f.

- der Isovaleriansäure: Entstehung derselben bei der Oxydation des aus dem Pentaglycol durch Erhitzen mit Schwefelsäure gewonnenen Aldehydes mittels des 3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon-4-Oxims: Darst., Eig., Zus., Ätherifizierung. C. Bosse. 1031.
- der Nitroterephthalsäure: Darstg., Eig., Zus. R. Wegscheider. 625.
- der β -Phenylpyridylketon-*p*-Carbonsäure: Darstg., Eig., Zus. H. L. Fulda. 990.
- der Säure $C_8H_{12}O_6$: Darstg., Eig., Zus. Zd. H. Skraup. 904.

Silbersalze der bei den isomeren Estersäuren (aus 3-Nitrophthalsäure): Darstg., Eig., Zus., Zersetzung durch Erhitzen. R. Wegscheider und A. Lipschitz. 799 f.

- Silberoxyd: Eig., Zus. Löslichkeitsbestimmung zum Zwecke der Identifizierung. A. Fischer und B. Winter. 317.

Silimanit: Constitutionsformel desselben. K. Zulkowsky. 1093.

Spectroscopische Untersuchungen der Farbstoffe (aus den Naphthylaminsulfosäuren und β -Naphthol von G. v. Georgievics hergestellt). E. Valenta. 842.

Sterische Hinderung: Ursache des verschiedenen Verhaltens der homologen Phloroglucine und der Phloroglucinäther bei der Esterifizierung. J. Herzog und M. Hauser. 867.

Strontiumsalz der Methyldilitursäure: Darstg., Eig., Zus., Krystallwassergehalt. R. Andreasch. 295.

Succinimid: Acidität desselben. H. Meyer. 942.

Sulfat des 4-Chlor-*m*-Phenylendiamins; Darstg., Eig., Zus.

- des Pr-1-Phenyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolin: Darstg., Eig. K. Brunner. 169.
- saures, des α -Isocinchonins: Darstg., Eig., Zus. Zd. H. Skraup und R. Zwerger. 458 f.
- des β -Isocinchonins: Darstg. desselben aus dem neutralen β -Isocinchoninchlorhydrate; Eig., Zus., Identität mit dem von Hesse beschriebenen sauren β -Isocinchoninsulfat, Umlagerung desselben durch Erhitzen

auf 140° (analog der Umlagerung des Cinchonins in Ginchonicin durch Erhitzen des sauren Sulfates); Abscheidung der isomeren Base in Form des Chlorhydrates, welches vom β -Isocinchoninchlorhydrate sicher verschieden ist. Darstg. der freien Base des β -Isopseudocinchonins. Zd. H. Skraup. 523 f.

Sulfosäure des Indigos: siehe Indigodisulfosäure.

Sulfosäuren des Naphtylamins: siehe α -Naphtylaminsulfosäuren.

Superoxydartiger Körper: siehe Körper superoxydartiger.

Synthese der Säure $C_8H_{12}O_6$: Aus Methylglutaconsäureester und Malonester (Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure). Eig., Zus., Identität dieser Säure mit der aus Cincholoiponsäure erhaltenen stickstofffreien Säure. Zd. H. Skraup. 907 f.

Systeme, homogene: Chemische Kinetik derselben. R. Wegscheider. 693 f.

T.

Tartrat des 4-Chlor-*m*-Phenylendiamins: Darstg., Eig., Zus. P. Cohn und A. Fischer. 273.

Taurin: Acidität desselben. H. Meyer. 919.

Tautomerie, des Phloroglucins: Einfluss der eintretenden Radicale auf dieselbe. F. Kaufler. 993.

Terephtalsäure: Nitrierung derselben (Verbesserte Darstellungsmethode der Nitroterephtalsäure. R. Wegscheider. 622.

— Bildung derselben bei der Oxydation von *p*-Toluylpicolinsäure, Identifizierung; Rückschluss auf die Constitution. H. L. Fulda. 982 f.

Terephtalsäuredimethylester: siehe Dimethylester der Terephtalsäure.

Tetraacetylderivat des 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenols: Darstg. desselben aus 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenol durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid. Eig., Zus. K. Konya. 427 f.

— des 3-Methoxy-1, 5-Dioxy-4-Amido-Xylols: Darstg., Eig., Zus. C. Bosse. 1027.

Tetraacetyldimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrol: Aus dem Dimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrol und Essigsäureanhydrid, Darst., Eig., Zus. Acetylbestimmung (nach Wenzel). H. Brunnmayer. 12—14.

Tetrabromphenolphtalein: Verhalten desselben zu Hydroxylamin. Bildung von Tetrabromphtaleinoxim bei Einwirkung eines Moleküles Hydroxylamin (Friedländer und Stange) von Dibromparaoxyphthalanil bei Anwendung eines Überschusses von Hydroxylaminchlorhydrat. Bestätigung der vom Verfasser für das Tetrabromphenolphtaleinoxim gegebenen Formulierung. H. Meyer. 263—266.

Tetrabromphenolphtaleinoxim: siehe Oxim des Tetrabromphenolphtaleins.

Tetramethylphloroglucin: Einwirkung von Brom auf dasselbe; Bildung des Dibromtetramethylphloroglucins; Identität dieses Bromderivates mit dem aus Tetramethylphloroglucinmonomethyläther erhaltenen. J. Herzig und F. Theuer. 860 f.

Tetramethylphloroglucinmonomethyläther: Einwirkung von Brom auf denselben in Eisessiglösung; Bildung eines Dibromtetramethylphloroglucins (Entmethoxylierung). J. Herzig und F. Theuer. 859 f.

Tetranitrocracken: Aus dem Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{18}$ (Cracken) durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure erhalten. Eig., Zus. J. Claudy und J. Fink. 132.

1, 2, 3, 5 Tetraoxodimethylbenzol: siehe Dimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrol.

1, 2, 3, 5-Tetraoxy-*m*-xylol: siehe Dimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrol.

Tetraauranat [$K_2O \cdot 4UO_3 + 5H_2O$]: siehe Kaliumtetraauranat.

Theobromin: Als Ausgangsproduct für die Darstg. des Methylalloxans nicht gut geeignet. R. Andreasch. 282.

Tiglinaldehyd: Bildung desselben beim Erhitzen des Aldols aus Acetaldehyd und Propionaldehyd unter gewöhnlichem Drucke: Identificierung durch Bromaddition und Oxydation. F. X. Schmalzhofer. 675 f.

Tiglinsäure: Bildung derselben bei der Oxydation des ungesättigten Aldehydes C_5H_8O (durch Erhitzen des Aldols aus Propionaldehyd und Acetaldehyd erhalten). Eig., Zus. F. X. Schmalzhofer. 676.

Tiglinsäure-Tiglylalkoholester: Wahrscheinliche Bildung desselben bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Acetaldehyd und Propionaldehyd. F. X. Schmalzhofer. 690.

Titration der Nitroterephthalsäure: Beobachtungen bei derselben. R. Wegscheider. 626.

***p*-Toluidin:** Diazotierung desselben und Kuppelung der erhaltenen Diazoverbindung mit 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin. P. Cohn und A. Fischer. 276.

Toluol: Condensation desselben mit Chinolinsäureanhydrid zu *p*-Toluylpicolinsäure. H. L. Fulda. 981.

***p*-Toluol-azo-4-Chlor-*m*-phenylendiamin:** Aus *p*-Diazotoluol und 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin. Darst., Eig., Zus., Constitution. P. Cohn und A. Fischer. 276.

Toluol (3, 5-Diamido-2, 4, 6-Trioxylol): siehe 3, 5-Diamido-2, 4, 6-Trioxyltoluol.

***p*-Toluylpicolinsäure:** Darstg. derselben aus Chinolinsäureanhydrid, Toluol und Aluminiumchlorid (Just); Oxydation derselben mittels Permanganat, Bildung von Terephthalsäure. resp. der β -Benzoylpicolinsäure-*p*-Carbonsäure. H. L. Fulda. 981 f.

Trentepholia Jolithus: Auffindung von Erythrit in dieser Alge. M. Bamberger und A. Landsiedl. 571.

Triacetylderivat des Äthylphloroglucins: Aus Äthylphloroglucin und Essigsäureanhydrid. Darst., Eig., Zus. Z. Weisweiler. 49.

— des Aldols aus Formaldehyd und Isobutyraldehyd: Durch Acetylierung des Aldols mittels Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gewonnen, Darst., Eig., Zus., Molekulargewicht. L. Wessely. 227—230.

— des Diamidooxyäthylbenzols: Aus Diamidooxyäthylbenzolchlorhydrat durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid, Darst., Eig., Zus., G. Weisweiler. 47.

- Triacetylderivat** des 3-Methoxy-2, 6-Dimethyl-Phentriols: Darstg., Eig., Zus., C. Bosse. 1029 f.
- des 2-Methyl-3-Oxy-Methoxy-Hydrochinons: Darstg., Eig., Zus. (Acetylbestg. nach Wenzel), Constitution. K. Konya. 438 f.
- Triacetyldibrommonomethylphloroglucin**: Durch Acetylierung von Dibrommonomethylphloroglucin erhalten. Eig., Zus. Einwirkung verd. Alkalien auf dasselbe. K. Rohm. 501 f.
- Triacetylmethylphloroamin**: Darstg. desselben zum Nachweise von zwei Hydroxylgruppen und einer Amidogruppe im Methylphloramin. Eig., Zus. A. Friedl. 490.
- Triacetylmonobromdimethylphloroglucin**: Durch Acetylierung von Monobromdimethylphloroglucin erhalten. Darstg., Eig., Zus., Einwirkung von verd. Alkalien (Austausch des Broms). K. Rohm. 503 f.
- Triacetylphloroglucin**: Unzweifelhaft als Derivat der Phenolform des Phloroglucins aufzufassen. F. Kaufler. 993.
- Triacetyltrimethylphloroglucin**: Bildung desselben aus Tribromtrimethylphloroglucin durch Acetylierung (leichter Austausch des Broms gegen Acetyl). K. Rohm. 508 f.
- Triäthyläther** des Dimethylphloroglucins: Darstg. desselben aus dem Diäthyläther durch Jodäthyl und Kali (Beweis, dass im Diäthyläther des Dimethylphloroglucins die dritte Hydroxylgruppe ebenso fixiert ist, wie im Diäther des Phloroglucins und des Monomethylphloroglucins). Eig., Zus. J. Herzig und M. Hauser. 871 f.
- Triäthyltrikohlensäureester** des Phloroglucins: Darstg., Eig., Constitution. F. Kaufler. 494 f.
- Tribenzyläther** des Dimethylphloroglucins: Darstg., Eig., Zus. F. Kaufler. 999 f.
- des Phloroglucins: Darstg. desselben aus Phloroglucin, Benzylchlorid und Kalilauge. Eig., Zus., Constitution. F. Kaufler. 997 f.
- Tribenzoylphloroglucin**: Unzweifelhaft als Derivat der Phenolform des Phloroglucins aufzufassen. F. Kaufler. 993.
- Tribromphloroglucinmonomethyläther**: Darstg. desselben aus dem Phloroglucinmonomethyläther und Brom in Eisessiglösung. Eig., Zus., Acetylderivat; Einwirkung von verdünntem Alkali auf dasselbe. J. Herzig und F. Aigner. 437—440.
- Tribromtrimethylphloroglucin**: Durch Bromierung von Trimethylphloroglucin in Eisessiglösung erhalten; Darstg., Eig., Zus., Constitution (Erkennung desselben — entgegen der Auffassung Böhm's — als Triketotribromderivat durch das Verhalten bei der Reduction, bei der Behandlung mit Alkali und bei der Acetylierung. K. Rohm. 564 f.
- Bildung desselben aus dem Monomethyläther des Trimethylphloroglucins statt eines zu erwartenden Dibromproductes. K. Rohm. 510.
- Trichloracetal**: siehe Chloralalkoholat.
- Trichloracetaldehyd**: siehe Chloralhydrat.
- 2, 2, 2-Trichloräthanal**: siehe Chloral.

- 1, 2, 4-Trichlorbenzol:** Darstg. desselben aus 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin durch Behandeln mit salzsaurer Kupferchlorürlösung und Natriumnitrat, Eig., Zus., Identität mit dem schon beschriebenen 1, 2, 4-Trichlorbenzol. P. Cohn und A. Fischer. 278.
- 1, 2, 4-Trichlor-6-Nitrobenzol:** siehe 1-Nitro-2, 4, 5-Trichlorbenzol.
- Triketohexamethylenderivat:** Erkennung des Tribromtrimethylphloroglucins (aus Trimethylphloroglucin und Brom) als solches. K. Rohm. 507 f.
- Trimethyläther** des Monomethylphloroglucins: Darstg. desselben durch Methylierung des Dimethyläthers; Eig., Zus., dadurch erbrachter Beweis, dass im Methylphloroglucin (wie im Phloroglucin) durch Eintritt zweier Alkoxygruppen an Stelle von Hydroxyl die dritte Hydroxylgruppe fixiert ist. J. Herzig und F. Theuer. 855.
- des Phloroglucins: Bildung desselben bei der Esterifizierung des Phloroglucins mittels Methylalkohol und Salzsäure (im Gegensatz zu den bis nun vorliegenden Literaturangaben); dadurch erbrachter Beweis, dass ein principieller Unterschied zwischen den drei Hydroxylgruppen im Phloroglucin nicht besteht. J. Herzig und H. Kaserer. 875 f.
- Trimethylcincholoiponsäureesterjodid:** Aus Dimethylcincholoiponsäurediäthylester durch Anlagerung von Jodmethyl nicht isoliert, Chloroplatinat und Aurichlorat. Zd. H. Skrap. 897 f.
- 3, 7, 9-Trimethylharnsäure:** Verunreinigung der käuflichen Monomethylharnsäure (von C. F. Boehringer und Söhne). R. Andreasch. 282.
- Trimethylphloroglucin:** Ätherifizierung desselben durch Alkohol und Salzsäure Bildung eines Monoäthyläthers (Dimethylphloroglucin gibt unter gleichen, Umständen einen Diäther (sterische Hinderung). J. Herzig und M. Hauser. 872.
- Tribromtrimethylphloroglucin:** Bildung desselben aus dem Monoäthyläther des Tribromphloroglucins durch Einwirkung von Brom (Abspaltung von Äthoxyl). J. Herzig und M. Hauser. 873.
- Einwirkung von Brom auf dasselbe; Bildung eines Tribromtrimethylphloroglucins, welches seinem Verhalten nach als Triketotribromderivat anzusehen ist. K. Rohm. 504.
 - Bildung desselben durch Reduction von Tribromtrimethylphloroglucin mittels Zinnchlorür und Essigsäure. K. Rohm. 507.
- Trimethylphloroglucinmonoäthyläther:** siehe Monoäthyläther des Trimethylphloroglucins.
- Trimethylphloroglucinmonomethyläther:** siehe Monomethyläther des Trimethylphloroglucins.
- 2, 4, 6-Trinitro-1-Äthylbenzol:** Darstg. desselben aus Äthylbenzol, sowie aus 2, 4-Dinitro-1-Äthylbenzol durch Behandlung mit einem Gemisch von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure. Eig., Trennung von beigemengten 2, 4-Dinitro-1-Äthylbenzol durch eine Anilindoppelverbindung, Zus., Constitution, Reduction zu Diamidooxyäthylbenzol. G. Weisweiler. 44—47.

Trinitrobenzol: Reduction desselben zu Triamidobenzol mittels Zinn- und Salzsäure behufs Darstg. von Phloroglucin. Bedeutende Vereinfachung des bisherigen Verfahrens. H. Weidel und J. Pollak. 20 f.

— Ausgangsproduct für die Darstellung des Monomethyläthers des Phloroglucins. J. Herzig und F. Aigner. 435.

2, 4, 6-Trioxyl-1-Äthylbenzol: siehe Äthylphloroglucin.

1, 3, 5-Trioxylbenzol: siehe Phloroglucin.

Trioxylbenzoldiäther: Bildung desselben aus dem Nitrobenzocatechindiäthyläther durch Reductio, Diazotierung und Zersetzung des erhaltenen Diazoproductes; Erkennung desselben als Diäthylhydrochinonäther. O. Wisinger. 1018.

2, 4, 6-Trioxyl-3, 5-Diamidotoluol: siehe 3, 5-Diamido-2, 4, 6-Trioxyltoluol.

1, 3, 5-Trioxyl 2, 4-Dimethylbenzol: siehe Dimethylphloroglucin.

Tropinsäure: Acidität derselben. H. Meyer. 917.

U.

Überwallungsharze: Untersuchung derselben; trockene Destillation des Lariciresinols. M. Bamberger und E. Vischner. 564 f.

Umlagerung, Nebeneinanderverlaufen derselben mit Anlagerung (beim Cinchonin): Atomistisch-kinetische Auffassung dieser Reaction. R. Wegscheider. 372 f.

— des Cinchonins in β -Isocinchonin: Ausführliche Beschreibung des Verfahrens, Nachweis, dass concentrirte Schwefelsäure das Cinchonin im wesentlichen nur in α - und β -Isocinchonin umlagert. Zd. H. Skraup. 515 f.

— des β -Isocinchonins: Durch Erhitzen des sauren β -Isocinchoninsulfates bewirkt, analog der Umlagerung des Cinchonins in Cinchonidin durch Erhitzen des sauren Cinchoninsulfates. Darstg. und Beschreibung der isomeren Base β -Isopseudocinchonidin. Zd. H. Skraup. 523.

— der Methylviolursäure und Dimethylviolursäure wird schon durch Lösen im Wasser bewirkt. R. Andreasch. 286.

— des Tetrabromphenolphthaleinoxims durch Einwirkung von Hydroxylamin. H. Meyer. 266.

Unsymmetrische Säuren: siehe Säuren unsymmetrische.

Uranium aceticum puriss., des Handels: ein mehr oder weniger reines Doppelsalz von Uranylacetat und Natriumacetat. J. Zehenter. 235.

— (E. Merk): zum Unterschied von anderen im Handel vorkommenden Präparaten wirklich reines Uranylacetat $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}]$. J. Zehenter. 235 f.

Uranylacetat: Verhalten desselben gegen Wasser unter verschiedenen Versuchsbedingungen, u. zw.: 1. in vollständiger Dunkelheit (keine Veränderung); 2. bei Einwirkung von Sonnenlicht (wahrscheinlich Bildung von Uranhydroxyd und Uranoxydulhydrat); 3. bei Einwirkung von ge-

dämpften Tageslicht auf eine gesättigte Lösung (Bildung eines basischen Salzes von der Formel $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{UO}_2(\text{OH}) + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$); 4. Beim Kochen am Rückflusskühler oder beim Eindampfen auf dem Wasserbade (Bildung eines basischen Salzes von der Formel $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{UO}_2(\text{OH})_2$); 5. Beim Erhitzen sehr verdünnter Lösungen (Bildung von Uranylhydroxyd, entsprechend den Angaben Ribaus). J. Zehenter. 235—242.

Uranylkaliumacetat: siehe Kaliumuranylacetat.

Uranylammoniumacetat: siehe Ammoniumuranylacetat.

Uranylhydroxyd: Bildung desselben beim Kochen einer Natriumuranylacetatlösung. Darst., Eig., Zus. J. Zehenter. 247 f.

Uranylnatriumacet: siehe Natriumuranylacetat.

V.

Valeraldol $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$: Moleculargröße desselben. L. Kohn. 96.

Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren: Untersuchungen über dieselben. R. Wegscheider. 621 f. R. Wegscheider und K. Bittner. 638 f. R. Wegscheider. 621.

Verseifung, unvollständige des Neutralesters der Bromterephthalsäure: Bildung der Estersäure. R. Wegscheider und K. Bittner. 643.

Violursäure: vereinfachte Darstellung derselben. R. Andreasch. 286.

— einfach methylierte: siehe Methylviolursäure.

W.

Wasserproben: Chemische Untersuchung solcher aus dem Rothen Meere. K. Natterer. 1037 f.

Wasserstoff, tertiär gebundener: Besondere Beweglichkeit desselben, beobachtet gelegentlich der Synthese von Indolinbasen. K. Brunner. 183.

— tertiär gebundener im Isobutyraldehydmolekül: Große Beweglichkeit desselben, hervortretend bei der Einwirkung von Brom auf polymeren Isobutyraldehyd. A. Franke. 209.

Wasserstoffknallgas: Ermittlung der Entzündungstemperatur von Gemischen desselben mit Stickstoff (Zusatz von Stickstoff beeinflusst die Entzündungstemperatur nicht wesentlich). F. Emich. 1063 f.

Wasserstoffsuperoxyd: Als Zwischenproduct (Sauerstoffüberträger bei der Oxydation von Oxalsäure durch Permanganat nicht anzunehmen). G. v. Georgievics und L. Springer. 421.

— Oxydationsversuche mit demselben; zur Oxydation von Harnsäure (zum Zwecke der quantitativen Bestimmung derselben) nicht geeignet. A. Jolles. 329.

Weinsäure: Beschleunigt die Oxydation von Indigo durch Chromsäure. G. v. Georgievics und L. Springer. 417.

Weinsaure Salze: siehe Tartrate.

X.

***m*-Xylidin:** Diazotierung desselben und Kuppelung der erhaltenen Diazoverbindung mit 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin. P. Cohn und A. Fischer. 276.

***m*-Xylochinon (2, 6-Dioxy):** siehe Dioxy-*m*-Xylochinon.

As-*m*-Xylol-azo-4-Chlor-*m*-Phenylendiamin: Aus *m*-Diazoxylol und 4-Chlor-*m*-Phenylendiamin. Darst., Eig., Zus., Constitution. P. Cohn und A. Fischer. 275 f.

***m*-Xylol-1, 3, 5-Trioxo:** siehe Dimethylphloroglucin.

Z.

Zeisel'sche Methoxylbestimmungsmethode: Anwendbarkeit derselben zur quantitativen Bestimmung eines etwaigen Chloralkoholatgehaltes im Chloralhydrat. F. Schmidinger. 36—38.

— siehe auch Alkoxybestimmungsmethode. (Zeisel.)

Zink: Auffindung und quantitative Bestimmung desselben in einem Broncestücke aus Ephesus. K. Natterer. 256 f.

Zinkäthyl: Wirkt auf das Oxyd $C_{10}H_{20}O_2$ (aus Pentaglycol) auch beim Erhitzen im Rohr nicht ein. A. Fischer und B. Winter. 311 f.

Zinksalz, des Acetylacetons: Aus Zinkcarbonat und Acetylaceton in wässriger Lösung. Darstg., Eig. (unzersetzt im Vacuum sublimierbar); Zus., Dampfdichte. F. Gach. 111 f.

— der Methylviolursäure, Darst., Eig., Zus. R. Andreasch. 291.

Zinnchlorür, alkoholisches: Zur Überführung des Isobutylidendiphenylhydrazons in ein Indolinderivat geeignet, während alkoholisches Chlorzink und alkoholische Jodwasserstoffsäure hiezu unbrauchbar sind. K. Brunner. 173.

Zinnchlorürdoppelsalz des Pr-1-Phenyl-3, 3-Dimethylindolinols (2): Bildung desselben aus Isobutylidendiphenylhydrazin durch Einwirkung von alkoholischer Zinnchlorürlösung, Vergebliche Versuche, dasselbe rein darzustellen, Gewinnung der freien Bahn durch Digestion des Doppelsalzes mit Kalilauge. K. Brunner. 173 f.

— $C_{17}H_{18}NCl + SuCl_2$: Aus Isopropylmethylketondiphenylhydrazon durch Einwirkung von Zinnchlorür. Darstg., Eig., Zus., Bildung desselben Doppelsalzes beim Versetzen des Pr-1-Phenyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolinon mit Salzsäure und alkoholischem Zinnchlorür. K. Brunner. 167 f, 170.

Zinntetrachlorid: Doppelsalz desselben mit Pr-1-Phenyl-3, 3-Dimethylindolinol (2). K. Brunner. 176.

GENERAL LIBRARY,
UNIV. OF MICH.
FEB 20 1901

MONATSHEFTE

FÜR

C H E M I E

UND

VERWANDTE THEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XXI. BAND. X. HEFT.

DECEMBER 1900.

(AUSGEGEBEN AM 15. JÄNNER 1901.)

(MIT 1 TEXTFIGUR.)

WIEN, 1900.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREL

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT.

	Seite
<i>Natterer K.</i> , Tiefseeforschungen im Rothen Meere auf S. M. Schiff »Pola« (September 1897 bis März 1898). Chemische Untersuchungen von Wasser- und Grundproben, welche Regierungsrath Prof. J. Luksch gesammelt hat. (Aus den Denkschriften)	1037
<i>Emich F.</i> , Über explosive Gasgemenge. (III. Mittheilung über die Ent- zündlichkeit dünner Schichten explosiver Gasgemenge.) (Mit 1 Text- figur)	1061
<i>Ripper M.</i> , Eine allgemein anwendbare maßanalytische Bestimmung der Aldehyde	1079
<i>Zulkowski K.</i> , Über die Constitution des Andalusits und des Disthens . .	1086
<i>Herzog O. und Kruh O.</i> , Über einige Condensationsversuche von Isobutyraldehyd mit aromatischen <i>o</i> -Aldehyden	1095
<i>Trener G. B.</i> , Über Einwirkung von Aldol und Crotonaldehyd auf Phenylhydrazin	1111
<i>Franke A.</i> , Über die Einwirkung von Natronlauge auf das Propanal-2-Methyl-2-Oxy. (Ein Analogon der Reaction Cannizzaros in der Fettreihe)	1122

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Kohn M.*, Über die Condensation des Isobutyraldehyds mit Propionaldehyd.
- Wogrinz A.*, Über die Condensation von Isobutyraldehyd und Acetaldehyd.
- Plattensteiner R.*, Über die Condensation von Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd.
- Hackhofer Th.*, Über ein Aldol und Glycol aus Benzaldehyd und Propionaldehyd.
- Demmer F.*, Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Methyläthylacrolein.
- Wessely L.*, Über die Einwirkung von Kali auf 2-Dimethyl-3-Oxypropionaldehyd. (Ein Analogon der Reaction von Cannizzaro in der aliphatischen Reihe.)
- Halpern J. H.*, Über das Acetaldol.

Puschl K., Über die specifische Wärme von Lösungen.

Abegg R. und Immerwahr Cl., Über den Einfluss des Bindemittels auf den photochemischen Effect in Bromsilberemulsionen und die photochemische Induction.

Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang der »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften«, dessen Umfang ungefähr 50 Bogen beträgt, ist 10 K oder 10 Mark. Jeden Monat, mit Ausnahme der Ferialmonate, erscheint ein Heft.

Man pränumeriert bei dem akademischen Buchhändler Carl Gerolds Sohn in Wien (siehe Rückseite) und bei allen anderen Buchhandlungen.

Die Bände I bis incl. VI, 1880 bis 1885, sind vollständig vergriffen. Die Buchhandlungsfirma Mayer und Müller in Berlin W., Markgrafenstraße 51, hat es jedoch unternommen, diese sechs Bände (I—VI) auf anastatischem Wege zu vervielfältigen.

Die Serie der Bände I bis incl. X ist von der genannten Firma direct zum Preise von 200 Mark zu beziehen.

Zu den Bänden I—X (Jahrgänge 1880—1889) ist ein Generalregister im akademischen Buchhandel zum Preise von 3 K 60 h oder 3 Mk. 60 Pfg. zu beziehen.

Zur Beachtung für Abnehmer im Auslande.

Der größte Theil der in den österreichischen Laboratorien ausgeführten wissenschaftlichen Untersuchungen wird in den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften publiciert.

Der Umfang, sowie die Zusammenstellung dieser Berichte verhindert ein rasches Erscheinen derselben und erschweren zugleich ihre Verbreitung. Die daraus erwachsenden Übelstände machen sich besonders auf dem Gebiete der Chemie, auf welchem sich gegenwärtig eine außerordentlich hastige Production entwickelt, fühlbar. Denselben zu begegnen liegt ebenso im Interesse der Autoren als in jenem aller übrigen Fachgenossen, welche in ihren Arbeiten häufig dadurch behindert werden, dass die Resultate anderwärts gemachter Untersuchungen schon angezeigt, im Detail aber noch nicht veröffentlicht worden sind.

Die mathematisch-naturwissenschaftliche Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften hat deshalb beschlossen, die in ihre Sitzungsberichte aufgenommenen Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Fächer noch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herauszugeben.

Dadurch gelangen diese Abhandlungen nicht nur sehr schnell zur Publication, sondern werden auch den Fachmännern leichter zugänglich gemacht.

Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang, dessen Umfang ungefähr 50—60 Druckbogen beträgt, ist 10 Mark, mit Postversendung 11 Mark 50 Pfg.

Jeden Monat, mit Ausnahme von September und October, erscheint ein Heft, im ganzen also 10 Hefte, welche einen Jahrgang oder Band bilden.

Carl Gerolds Sohn,

Verlagshandlung, Buchhandlung der kaiserl. Akademie
der Wissenschaften,

Wien, I., Barbaragasse 2.

4